Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg a. d. L.
(Direktor: Prof. Dr. Meerwein)

Über die Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Äthylenoxyde; ein Beitrag zur Kenntnis der tertiären Oxoniumsalze.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Hohen Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Heinrich Gold
aus Marburg/Lahn

Druck: Hessischer Verlag Karl Euker, Marburg-Lahn
1939

Als Dissertation angenommen am 1. März 1939.
Berichterstatter: Professor Dr. Meerwein.
Mitberichterstatter: Professor Dr. Strecker.
Tag der mündlichen Prüfung: 27. März 1939.
Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547922_0101

Theoretischer Teil.

Die Darstellung der tertiären Oxoniumsalze, der allgemeinen Formel $[R_3O]X$, welche den quartären Ammonium- und tertiären Sulfonium-Salzen entsprechen, ist lange Zeit vergeblich versucht worden. Erst vor einigen Jahren gelang es *H. Meerwein* und Mitarbeitern[1]) zwei Methoden zur Gewinnung dieser in vieler Hinsicht interessanten Klasse von Verbindungen aufzufinden. Diese Methoden bestehen:

1. in der Einwirkung von Ätheraten des Borfluorids auf Epichlorhydrin, eine Reaktion, die nach der folgenden summarischen Gleichung vor sich geht:

$$3\ \begin{matrix} Cl\cdot CH_2CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O + 4\ \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\rangle O\cdots BF_3 + 2\ \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\rangle O = 3\,[R_3O]\,BF_4^{\cdot} + \left(\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH-O- \\ \cdot \\ CH_2-OR \end{matrix}\right)_3 B\,.$$

2. in der Anlagerung von Fluoralkylen an Borfluoridätherate:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!\rangle O\cdots BF_3 + R\cdot F = [R_3O]\,BF_4$$

Der Anwendungsbereich dieser beiden Methoden wurde später erweitert. Wie *G. Willfang*[2]) fand, liefert Antimonpentachlorid-dimethyl- und diäthyl-ätherat mit Epichlorhydrin und Äthylenoxyd mit praktisch quantitativer Ausbeute das Trimethyl- bzw. das Triäthyloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure. Hier verläuft die Reaktion in sehr einfacher und durchsichtiger Weise nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O + 2\ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\rangle O\cdots SbCl_5 = [(C_2H_5)_3O]\,SbCl_6$$
$$+\ Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot SbCl_4$$
$$\cdot$$
$$CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$$

Die Trennung der beiden nebeneinander entstehenden Verbindungen gelingt sehr leicht. Die tertiären Oxoniumsalze sind als echte Salze in Äther unlöslich und fallen daher aus dem Reaktionsgemisch aus, während die nicht salzartigen $SbCl_4$-Verbindungen im Äther gelöst bleiben und nach dem Abdestillieren des Äthers gewonnen werden können.

---

[1]) H. Meerwein und Mitarb.: Journ. prakt. Chem. *147*. 257. (1937).
[2]) G. Willfang: Diss., Marburg 1937.

Auch das Zinntetrachlorid-Ätherat reagiert nach den Beobachtungen von *G. Willfang*[3]) sehr energisch mit einer ätherischen Lösung von Epichlorhydrin. Die Reaktion verläuft jedoch weit komplizierter als die Umsetzung mit Antimonpentachlorid-Ätherat. Aus der Bildung von Alkohol bei der Zerlegung des Reaktionsproduktes wird auch hier auf die Entstehung eines tertiären Oxoniumsalzes geschlossen; doch gelang es nicht dasselbe in reinem Zustand zu isolieren. Ich werde weiter unten in anderem Zusammenhang noch einmal auf diese Reaktion zurückkommen.

Das Triäthyloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure läßt sich, wie *E. Pfeil*[4]) fand, auch nach der zweiten oben erwähnten Bildungsweise der tertiären Oxoniumsalze, nämlich durch die Anlagerung von Chloräthyl an Antimonpentachlorid-Ätherat gewinnen:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\rangle O \cdots SbCl_5 + C_2H_5Cl = [(C_2H_5)_3O]\ SbCl_6$$

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Brauchbarkeit anderer Metall- und Nichtmetall-haloid-Ätherate für die beiden oben genannten Darstellungsmethoden der tertiären Oxoniumsalze zu prüfen und den Mechanismus der Entstehung dieser Salze aus den Metall- und Nichtmetall-haloid-Ätheraten und Äthylenoxyden aufzuklären.

Zunächst habe ich die Einwirkung der Ätherate folgender Metall- und Nichtmetall-haloide auf Epichlorhydrin untersucht:

$BeCl_2$	BCl_3	SiF_4	$SbCl_3$
$ZnCl_2$	$AlCl_3$	$TiCl_4$	$BiCl_3$
	$AlBr_3$		
	$FeCl_3$		

Von diesen reagieren nur die Ätherate des $AlCl_3$ und $FeCl_3$ in ätherischer Lösung mit Epichlorhydrin unter Bildung tertiärer Oxoniumsalze. Die Reaktionen verlaufen in beiden Fällen sehr glatt nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O + 2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\rangle O \cdots AlCl_3 = [(C_2H_5)_3O]\ AlCl_4$$
$$+ Cl \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot AlCl_2$$
$$\cdot$$
$$CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$$

$$\begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O + 2 \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\rangle O \cdots FeCl_3 = [(C_2H_5)_3O]\ FeCl_4$$
$$+ Cl \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot FeCl_2$$
$$\cdot$$
$$CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$$

---

[3]) G. Willfang: a. a. O. S. 8.
[4]) E. Pfeil: Diss., Marburg 1938.

Das Triäthyloxoniumsalz der Aluminiumchlorwasserstoffsäure wurde in einer Ausbeute von 85%, dasjenige der Ferrichlorwasserstoffsäure sogar in einer Ausbeute von 100% erhalten.

Auch die nebenher entstehenden $AlCl_2$- und $FeCl_2$-Verbindungen ließen sich aus den ätherischen Filtraten der tertiären Oxoniumsalze unschwer in schön kristallisierter Form gewinnen. Bei der Zerlegung dieser Verbindungen mit alkalischer Seignettesalzlösung wurde der γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther, $CH_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2OC_2H_5$, in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten.

Das Triäthyloxoniumsalz der Aluminiumchlorwasserstoffsäure ist bei Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit eine recht beständige Verbindung und viele Wochen unverändert haltbar; es schmilzt bei 70° unter Zersetzung. Als Spaltungsprodukte wurden Chloräthyl und Aluminiumchloridätherat in guter Ausbeute isoliert:

$$[(C_2H_5)_3O]\,AlCl_4 = C_2H_5Cl + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!\rangle O \cdots AlC]_3$$

Durch Wasser wird das Salz augenblicklich unter Aufschäumen zersetzt. Hierbei entsteht ausschließlich Chloräthyl, Äther und Aluminiumchlorid, dagegen kein Äthylalkohol. Nur beim Eintragen des Salzes in 2n Natronlauge konnte neben Chloräthyl und Äther die Bildung von etwas Äthylalkohol nachgewiesen werden. Dieses Verhalten des Triäthyloxoniumaluminiumchlorids steht im Gegensatz zu dem Verhalten der Trialkyloxoniumsalze der Borfluorwasserstoffsäure, die beim Auflösen in Wasser quantitativ in Äthylalkohol, Äther und Borfluorid zerfallen. Es ist anzunehmen, daß dieses abweichende Verhalten des Triäthyloxoniumaluminiumchlorids mit der Unbeständigkeit des $AlCl_4$-Ions in wäßriger Lösung zusammenhängt. Das Oxoniumsalz zersetzt sich daher beim Auflösen in Wasser sofort in Aluminiumchlorid (bzw. dessen Hydrolysenprodukte) und Triäthyloxoniumchlorid, das dann infolge seiner Unbeständigkeit momentan weiter in Chloräthyl und Äther zerfällt. Da die Bildung des Alkohols auf einer Alkylierung des Hydroxylions durch das Trialkyloxoniumion beruht[5]), nimmt dessen Menge mit wachsender OH-Ionenkonzentration, d. h. also beim Zersetzen des Salzes mit Lauge zu. Zur weiteren Charakterisierung des Triäthyloxoniumaluminiumchlorids habe ich die Umsetzungsprodukte mit Dibenzal- und Dianisalaceton hergestellt.

$$\text{I.}\quad \left[\begin{matrix} C_6H_5{-}CH{=}CH \\ C_6H_5{-}CH{=}CH \end{matrix}\!\!\rangle C{-}O{-}C_2H_5\right] AlCl_4$$

$$\text{II.}\quad \left[\begin{matrix} C_6H_4(OCH_3){-}CH{=}CH \\ C_6H_4(OCH_3){-}CH{=}CH \end{matrix}\!\!\rangle C{-}O{-}C_2H_5\right] AlCl_4$$

---

[5]) Vgl. E. Pfeil: a. a. O. S. 18.

Ersteres (Formel I) bildet intensiv rot gefärbte Nadeln, letzteres (Formel II) dunkelviolette Nadeln mit bronzefarbenem Oberflächenglanz.

Auch das ferrichlorwasserstoffsaure Triäthyloxoniumsalz ist bei Abwesenheit von Luftfeuchtigkeit lange Zeit unverändert haltbar. Es schmilzt gleichfalls unter Zersetzung bei 72°. In Wasser löst es sich mit saurer Reaktion ohne Gasentwicklung auf. Durch Fällen mit Natriumquecksilberjodid läßt sich das Vorhandensein von Oxoniumsalz in 0,05 normaler Lösung bei 22° noch nach 80 Minuten nachweisen. Es entspricht das ungefähr der Beständigkeit des entsprechenden borfluorwasserstoffsauren Salzes unter gleichen Reaktionsbedingungen (Lebensdauer 70 Min.). Als Hydrolysenprodukte dieses Salzes entstehen ausschließlich Alkohol und Äther. Man muß daraus schließen, daß das $FeCl_4$-Ion in wäßriger Lösung viel beständiger ist, als das $AlCl_4$-Ion[6]), und in dieser Beziehung dem BF_4-Ion gleicht. Das Triäthyloxoniumsalz der Antimonchlorwasserstoffsäure nimmt gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen den borfluorwasserstoffsauren bzw. ferrichlorwasserstoffsauren Salzen einerseits und den aluminiumchlorwasserstoffsauren Salzen andererseits ein, indem bei der Zerlegung mit verdünnter Natronlauge neben Alkohol und Äther reichliche Mengen Chloräthyl entstehen, die Spaltung des Salzes also nach beiden möglichen Richtungen verläuft[7]).

Auf Grund dieser Beobachtung würde sich folgende Reihenfolge hinsichtlich der Beständigkeit der Halogenosäureionen in wäßriger Lösung ergeben:

$$BF_4' \cong FeCl_4' > SbCl_6' > AlCl_4'$$

Die Ätherate der anderen, weiter oben angegebenen Metall- und Nichtmetallhaloide $BeCl_2$, $ZnCl_2$, BCl_3, $AlBr_3$, SiF_4, $TiCl_4$, $SbCl_3$ und $BiCl_3$ liefern mit Epichlorhydrin keine Triäthyloxoniumsalze. Unter ihnen reagiert das Siliziumtetrafluorid überhaupt nicht. Es ist in Äther unlöslich und liefert kein Ätherat. Die Ätherate der übrigen oben genannten Metall- und Nichtmetallhaloide reagieren mit Epichlorhydrin unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes und Bildung von Metall- bzw. Nichtmetallchloralkoholaten des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins[8]):

$$\begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix} \Big\rangle O + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O \cdots MeCl_n = \begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \cdot CH \cdot O \cdot MeCl_{n-1} \\ \cdot \\ CH_2 \cdot Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \Big\rangle O$$

---

[6]) Vgl. H. Remy und H. J. Rothe: J. pr. Ch. *114*. 137. (1926).

[7]) G. Willfang: a. a. O. S. 7.

[8]) Bei der Einwirkung von $MgCl_2$ und $MgBr_2$ auf Epichlorhydrin haben *Ribas* und *Tapia* (Anales de la sociedad espanola di fisica y quimica Vol. XXX. 778 und Vol. XXVIII. 636) die Bildung von Magnesiumchlor- bzw. Magnesiumbromalkoholaten des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins bzw. Chlorbromhydrins bereits früher festgestellt.

Von den entstehenden Chloralkoholaten konnten nur diejenigen des $BeCl_2$ und $BiCl_3$ in kristallinischer Form erhalten werden. Die übrigen scheiden sich aus der Lösung teils in Form farbloser, nicht kristallisierender Öle ab ($ZnCl_2$, BCl_3) oder bleiben im Äther gelöst. Ihre Entstehung wurde dadurch nachgewiesen, daß bei der Zerlegung des Reaktionsgemisches mit Natriumbicarbonatlösung $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin isoliert wurde. Auffallenderweise zeigte es sich, daß das Dichlorhydrin in allen Fällen mit etwa 20% γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther verunreinigt war, dessen Entstehung folgendermaßen formuliert werden kann:

$$\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O + \begin{matrix} C_2H_5 \\ \rangle O\cdots Me\,Cl_n = \\ C_2H_5 \end{matrix} \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot Me\,Cl_{n-1} \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5Cl$$

Nur die kristallisierten Chloralkoholate aus $BeCl_2$ und $BiCl_3$ ergaben bei der Zerlegung reines Dichlorhydrin. Die aus Berylliumchloridätherat mit Epichlorhydrin und Äthylenoxyd entstehenden Chloralkoholate enthalten ein Molekül Äther, das außerordentlich fest gebunden ist und erst beim Schmelzpunkt (120° bzw. 190°), unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz entweicht. Man wird diese Verbindungen als Ätherate folgendermaßen zu formulieren haben:

$$\begin{matrix} Cl\cdot CH_2 \\ Cl\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle CH\cdot O\cdot Be\,Cl\cdots O\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot Be\,Cl\cdots O\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \\ \cdot \\ CH_2\cdot Cl \end{matrix}$$

Auch bei dem aus Wismuttrichlorid und Epichlorhydrin entstehenden Chloralkoholat, $(CH_2Cl)_2CH\cdot O\cdot BiCl_2$, liegen Anzeichen für die Existenz eines derartigen Ätherats vor.

Für die vorstehenden Untersuchungen war eine analytische Methode von entscheidender Bedeutung, welche eine glatte und rasche Bestimmung des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins und des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers neben Dichlorhydrinäthyläther und γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther gestattet. Die Methode beruht auf der Feststellung, daß das $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin und der γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther beim Schütteln mit 0,1 n Natronlauge bei Zimmertemperatur innerhalb 10 Minuten unter Bildung von Oxydo-Verbindungen quantitativ Chlorwasserstoff abspalten[9]),

$$\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH - HCl \\ \cdot \\ CH_2\cdot Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O$$

$$\begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH - HCl \\ \cdot \\ CH_2\cdot Cl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O$$

während der Äther des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins und der γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther unter diesen Umständen überhaupt nicht verändert werden. Beim Behandeln mit einer salpetersauren $AgNO_3$-

[9]) Vgl. D. R. P. 239077, Frdl. *10. 23.*

Lösung wird nur das an Metall gebundene hydrolysierbare Chlor abgespalten. Es ist also die Möglichkeit gegeben, in diesen Chloralkoholaten das hydrolysierbare Chlor, das leicht abspaltbare Chlor und das Gesamtchlor zu bestimmen. Dieses Verhalten ist für die Aufstellung der Strukturformel für diese Verbindungen von Bedeutung gewesen. Haben doch z. B. die Ätherverbindungen der Beryllium-chloralkoholate des Glykolchlorhydrins und $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins die gleiche Zusammensetzung, wie die weiter unten beschriebenen inneren Oxoniumsalze, so daß ich die Berylliumverbindungen lange Zeit für solche gehalten habe.

Die glatte Bildung der Triäthyloxoniumsalze der Aluminiumchlorwasserstoffsäure und Ferrichlorwasserstoffsäure aus Epichlorhydrin und Aluminiumchlorid- bzw. Ferrichlorid-Ätherat veranlaßte mich zu untersuchen, ob sich die Ätherate des Aluminiumchlorids und Ferrichlorids mit Chloräthyl zu den tertiären Oxoniumsalzen vereinigen lassen. Trotz einjähriger Versuchsdauer trat keine Vereinigung der beiden Komponenten ein[10]). Die Versuche verliefen ebenso ergebnislos, wie diejenigen von *E. Pfeil*[11]), Bortrichlorid-Ätherat oder Zinntetrachlorid-Ätherat mit Chloräthyl zu tertiären Oxoniumsalzen zu vereinigen.

Dieses negative Ergebnis ist deswegen so bemerkenswert, als im Verlaufe der Bildung der tertiären Oxoniumsalze durch Einwirkung von Metall- und Nichtmetallhaloid-Ätheraten auf Äthylenoxyde Halogenalkyl abgespalten wird, das sich in zweiter Phase mit einem zweiten Molekül des Ätherats zum tertiären Oxoniumsalz verbindet, entsprechend dem Schema:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix} R \\ \\ R \end{matrix}\!\!>\!O \cdots MeHlg_n = \begin{matrix} CH_2 \cdot O \cdot MeHlg_{n-1} \\ | \\ CH_2 \cdot O \cdot R \end{matrix} + R \cdot Hlg$$

$$\begin{matrix} R \\ \\ R \end{matrix}\!\!>\!O \cdots MeHlg_n + R \cdot Hlg = \left[\begin{matrix} R \\ \\ R \end{matrix}\!\!>\!O - R\right] MeHlg_{n+1}$$

Man muß daher annehmen, daß das im Laufe der Reaktion sich abspaltende Halogenalkyl in einer besonders reaktionsfähigen Form entsteht und es war die Frage, worauf diese besondere Reaktionsfähigkeit zurückzuführen ist und ob sich irgendwelche Zwischenprodukte bei der Einwirkung von Metall- und Nichtmetallhaloid-Ätheraten auf Äthylenoxyde fassen lassen.

Daß letztere in der Tat entstehen, dafür lagen bereits einige Beobachtungen vor. So bildet sich bei der Einwirkung von Borfluorid-

[10]) Bei dem mit Ferrichloridätherat ausgeführten Versuch scheint sich das Triäthyloxoniumsalz in minimaler Menge gebildet zu haben, da das Reaktionsprodukt nach dem Abdestillieren des Chloräthyls beim Auflösen in Wasser und Zugabe einer Lösung von Natriumquecksilberjodid eine schwache Trübung ergab, die wahrscheinlich aus dem Triäthyloxoniumsalz der Quecksilberjodwasserstoffsäure bestand.

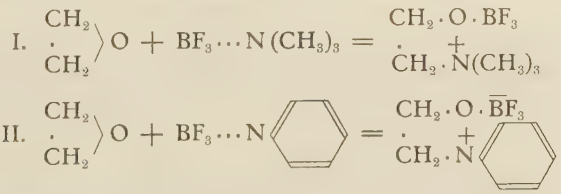
[11]) E. Pfeil: a. a. O. S. 8.

ätherat auf Epichlorhydrin zunächst ein halbfestes Produkt, das erst im Verlaufe mehrerer Stunden in das gut kristalisierende Triäthyloxoniumsalz der Borfluorwasserstoffsäure übergeht. Beim Arbeiten bei tiefer Temperatur (−80°) konnte *E. Pfeil* bei der Einwirkung von Borfluoriddimethylätherat auf Epichlorhydrin ein Produkt isolieren, das etwa 12% Chor enthielt, also zur Hauptmenge kein Trimethyloxoniumborfluorid war.

Bei der Darstellung des Triäthyloxonium-hexachloroantimoniats aus Antimonpentachlorid-ätherat und Epichlorhydrin lassen sich nach *G. Willfang*[12]) sehr deutlich zwei Reaktionsphasen unterscheiden. Das Reaktionsgemisch wird bei der Zugabe von Epichlorhydrin zu der ätherischen Suspension von Antimonpentachlorid-ätherat, wenn man die Umsetzung bei Kühlung mit Äther-Kohlensäure vornimmt, zunächst vollkommen fest, so daß der Rührer stehen bleibt. Nach Fortnahme der Kühlung verflüssigt sich die Masse zusehends. Schließlich ist sie vollkommen in ein schwach gelbrot gefärbtes Öl übergegangen, das sich im Verlaufe von etwa zwei Stunden in das kristallinische Triäthyloxonium-hexachloroantimoniat verwandelt.

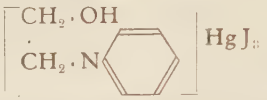
Um zunächst einmal festzustellen, mit welcher Art von Zwischenprodukten bei der Einwirkung von Metall- und Nichtmetall-haloidätheraten auf Epichlorhydrin zu rechnen war, habe ich die Einwirkung von Epichlorhydrin und Äthylenoxyd auf Borfluorid-Pyridin und Borfluorid-Trimethylamin untersucht. Läßt man Äthylenoxyd oder Epichlorhydrin auf eine Lösung von Borfluorid-Pyridin in Pyridin unter Eiskühlung einwirken oder erwärmt man Borfluorid-Trimethylamin mit überschüssigem Äthylenoxyd einige Zeit lang auf 40 bis 60°, so erhält man in allen drei Fällen in nahezu quantitativer Ausbeute Verbindungen, welche durch direkte Vereinigung der angewandten Komponenten entstanden sind. Die Verbindungen haben den Charakter von Ammoniumsalzen, lösen sich leicht in flüssigem Schwefeldioxyd und Nitromethan, sowie in der Wärme in Nitrobenzol; dagegen sind sie in den übrigen organischen Lösungsmitteln unlöslich. In Wasser sind sie schon in der Kälte leicht löslich, und zwar zunächst mit neutraler Reaktion.

Aus diesem Verhalten folgt, daß es sich bei diesen Substanzen nur um innere quartäre Ammoniumsalze handeln kann, die durch direkte Anlagerung der Aminkomplexe an die Äthylenoxyde unter Aufspaltung des Äthylenoxydringes entstanden sind:

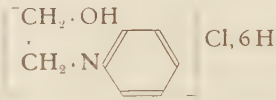


[12]) G. Willfang: a. a. O. S. 15.

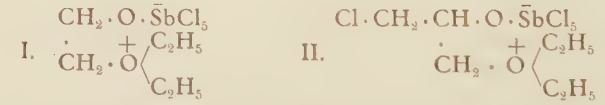
Es handelt sich also bei diesen Verbindungen um Salze komplexer Alkoxo-fluorborsäuren der allgemeinen Formel $[ROBF_3]H$, wie sie kürzlich von *H. Meerwein* und *W. Pannwitz*[13]) durch Anlagerung von Borfluorid an Alkohole dargestellt worden sind. Die wäßrige Lösung des aus Borfluorid-Pyridin und Äthylenoxyd nach Gleichung II entstehenden Salzes liefert bei Zugabe einer wäßrigen Natriumquecksilberjodidlösung das quecksilberjodwasserstoffsaure Salz des N-β-Oxäthylpyridins von der Formel:



Mit einer wäßrigen Natrium-quecksilberchlorid-Lösung erhält man das etwas komplizierter zusammengesetzte, bereits von *Schmidt*[14]) beschriebene Salz von folgender Formel:



Auf Grund dieser Ergebnisse war es wahrscheinlich, daß ganz analog bei der Einwirkung der Metall- und Nichtmetallhaloidätherate auf Äthylenoxyde zunächst innere tertiäre Oxoniumsalze von Halogenoalkoxosäuren entstehen. In der Tat gelang es mir ein derartiges tertiäres Oxoniumsalz bei der Einwirkung von Antimonpentachloridätherat auf Epichlorhydrin und Äthylenoxyd zu isolieren. Die Reaktion muß zu diesem Zweck bei $-80°$ durchgeführt werden und die entstehenden Produkte müssen unter Vermeidung von Erwärmung und des Zutritts der Luftfeuchtigkeit abgesogen und getrocknet werden. Den auf diese Weise erhaltenen beiden Verbindungen können auf Grund der Analyse und ihrer Eigenschaften nur die beiden folgenden Strukturformeln zukommen:



Sie sind also durch direkte Anlagerung von Antimonpentachloridätherat an Äthylenoxyd bzw. Epichlorhydrin entstanden und sind Salze einer Chloro-alkoxoantimonsäure der allgemeinen Formel $[ROSbCl_5]H$. In der Tat hat *H. Meerwein*[15]) schon vor längerer Zeit gezeigt, daß das Anlagerungsprodukt von Antimonpentachlorid an Äthylalkohol stark sauren Charakter besitzt und gelang es ihm, von dieser Säure ein Pyridinsalz und ein Diäthyloxoniumsalz der Formeln

[13]) J. prakt. Ch. *141*, 123, (1934).
[14]) Schmidt: Arch. d. Pharm. *251*, 205, (1913).
[15]) Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. Naturw. Marburg, *64*, 123, (1929).

$$\left[\begin{matrix} Cl_5 \\ Sb \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right] H, C_5H_5N \text{ und } \left[\begin{matrix} Cl_5 \\ Sb \\ OC_2H_5 \end{matrix}\right] H, 2(C_2H_5)_2O$$

darzustellen.

Die erhaltenen inneren tertiären Oxoniumsalze zeigen durchaus den Charakter von Salzen, d. h. sie sind unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich dagegen in Nitromethan, flüssigem Schwefeldioxyd und Nitrobenzol (weniger leicht). Durch Wasser werden die Salze sofort hydrolytisch gespalten, unter Bildung von Glykolmonoäthyläther bzw. γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläther und Alkohol.

$$\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH \cdot O\bar{S}bCl_5 \\ \cdot \quad + \\ CH_2\cdot O \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot OH \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH + Sb_2O_5$$

Die beiden inneren Oxoniumsalze sind viel unbeständiger, als die Trialkyloxoniumsalze der Antimonchlorwasserstoffsäure. Schon bei Zimmertemperatur beginnt nach einigen Stunden unter Abspaltung von Chloräthyl die Verflüssigung. Hier erweist sich das aus Äthylenoxyd erhaltene Oxoniumsalz stabiler als das aus Epichlorhydrin gewonnene. Als Endprodukte des Zerfalls entstehen neben Chloräthyl die $SbCl_4$-Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers, bzw. des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers, die beide in reiner kristallisierter Form zurückbleiben. Der Zerfall der inneren Oxoniumsalze kann danach durch die folgende Formel wiedergegeben werden:

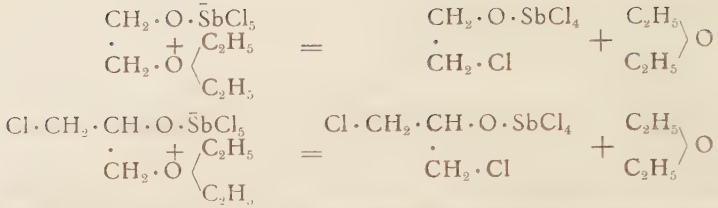
$$\begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot \bar{S}bCl_5 \\ \cdot \quad + \\ CH_2\cdot O \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2\cdot O\cdot SbCl_4 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5Cl$$

$$\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot \bar{S}bCl_5 \\ \cdot \quad + \\ CH_2\cdot O \left\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \end{matrix} = \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot SbCl_4 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5Cl$$

Es ist bemerkenswert, daß die Spaltung ausschließlich in diesem Sinne verläuft und nicht in der zweiten möglichen Richtung, unter Bildung der $SbCl_4$-Verbindungen des Äthylenchlorhydrins bzw. des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins[16]):

---

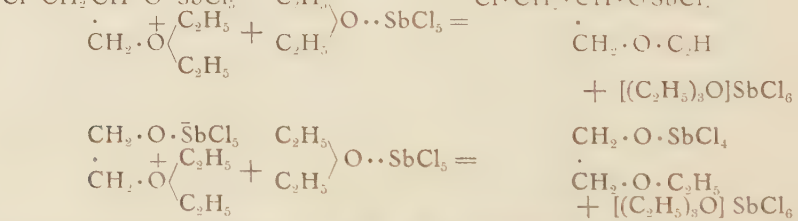
[16]) Einige Anzeichen deuten jedoch darauf hin, daß in geringem Umfange und unter besonderen Umständen auch dieser Richtungsweg eingeschlagen wird. So konnte *G. Willfang* bei der Einwirkung von Zinntetrachloridätherat auf Epichlorhydrin die $SnCl_3$-Verbindung des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin in Substanz isolieren (S. 34) und bei der Darstellung des Triäthyloxonium-hexachloroantimoniats aus Antimonpentachloridätherat und Äthylenoxyd erhielt er bei der Zerlegung des nach dem Abtrennen des Oxoniumsalzes erhaltenen Filtrats neben dem erwarteten Glykolmonoäthyläther eine geringe Menge (etwa 10 %) Äthylenchlorhydrin. (S. 19.)



Die Äthylgruppe wird danach wesentlich leichter vom Sauerstoff abgelöst, als die größere, sauerstoff- und halogenhaltige Alkylgruppe.

Das Verhalten der beiden beschriebenen inneren Oxoniumsalze gibt nun den Schlüssel zum Verständnis der Bildung der tertiären Oxoniumsalze bei der Einwirkung von Metall- und Nichtmetallhaloidätheraten auf Äthylenoxyde. Die primär entstehenden inneren Oxoniumsalze spalten Halogenalkyl ab, und zwar, da es sich um heteropolare Verbindungen handelt in Form der Ionen R^+ und Hlg^-, die sich alsdann an ein zweites Molekül des Ätherats unter Bildung des tertiären Oxoniumsalzes addieren.

Die Richtigkeit dieser Auffassung konnte dadurch bewiesen werden, daß es gelang, das aus Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin, bzw. Äthylenoxyd erhaltene innere Salz in ätherischer Suspension mit einem zweiten Molekül Antimonpentachloridätherat in quantitativer Ausbeute zum Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat und der $SbCl_4$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykol-monoäthyläthers bzw. des Glykol-monoäthyläthers umzusetzen:

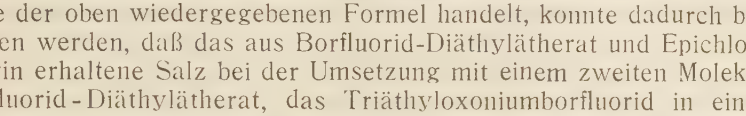


Auch bei der Einwirkung von Borfluoridätherat auf Epichlorhydrin entsteht zunächst ein inneres tertiäres Oxoniumsalz:

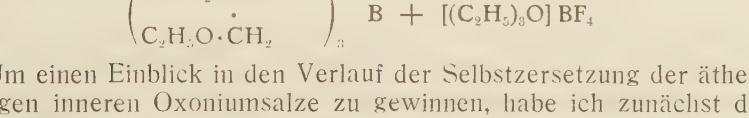
Das sich beim Arbeiten bei tiefer Temperatur kristallinisch abscheidende innere Salz enthält jedoch, im Gegensatz zum inneren Salz aus Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin, bzw. Äthylenoxyd, ein Molekül Kristalläther. Dieser Kristalläther, der sich auch durch Behandeln mit anderen Lösungsmitteln nicht entfernen ließ, bedingt eine außerordentlich große Zersetzlichkeit dieser inneren Salze und einen komplizierten Verlauf der Selbstzersetzung. Die

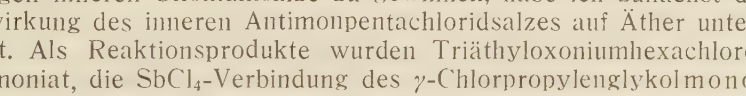
Salze zerfließen schon nach ganz kurzer Zeit, bei der äthylierten Verbindung schon beim Herausnehmen aus dem Äther-Kohlensäurebad, so daß eine Analyse nur mit der methylierten Verbindung durchgeführt werden konnte.

Daß es sich bei diesen Verbindungen um innere tertiäre Oxoniumsalze der oben wiedergegebenen Formel handelt, konnte dadurch bewiesen werden, daß das aus Borfluorid-Diäthylätherat und Epichlorhydrin erhaltene Salz bei der Umsetzung mit einem zweiten Molekül Borfluorid-Diäthylätherat, das Triäthyloxoniumborfluorid in einer Ausbeute von 91 % lieferte. Daneben entstand, wie bei der ursprünglichen Darstellung des Oxoniumsalzes der Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers:



Um einen Einblick in den Verlauf der Selbstzersetzung der ätherhaltigen inneren Oxoniumsalze zu gewinnen, habe ich zunächst die Einwirkung des inneren Antimonpentachloridsalzes auf Äther untersucht. Als Reaktionsprodukte wurden Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat, die $SbCl_4$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers und γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther erhalten. Die Bildung dieser Produkte kann durch die folgenden beiden Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden:





Die Ausbeute an Triäthyloxoniumsalz, welche nach obiger Gleichung hätte erhalten werden können, beträgt 98,5 %. Das Verhältnis von γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther zu γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther, das eigentlich 1:1 hätte betragen müssen, wurde zu 6:1 gefunden, ein Zeichen dafür, daß die Reaktion nicht ausschließlich in der oben formulierten Weise verläuft.

Die Selbstzersetzung des inneren Borfluoridsalzes verläuft zweifellos zunächst ganz entsprechend unter Bildung des Triäthyloxo-

niumborfluorids, der BF_3-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers und des γ-Chlorpropylenglykoldiäthers, nach folgender Reaktionsgleichung:

$$2\ \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot \bar{B}F_3 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\langle \end{matrix} \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \rangle O = \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot BF_2 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

$$+ \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} + [(C_2H_5)_3O]\,BF_4$$

Die Reaktion wird dadurch komplizierter, als die Zersetzung des Antimonsalzes, weil die BF_2-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers nicht beständig ist, sondern sich sofort zu BF_3 und dem Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers disproportioniert:

$$3\ \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot BF_2 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} = \left(\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O- \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix} \right)_3 B + 2\,BF_3$$

Diese Disproportionierung ist die Umkehrung der von *Gasselin*[17]) ausgeführten Darstellung des Mono- und Difluorborsäure-methyl- bzw. Äthylesters aus Borsäure-trimethyl- bzw. -triäthylester und Borfluorid:

$$2\ B(OC_2H_5)_3 + BF_3 \rightleftarrows 3\ BF(OC_2H_5)_2$$

$$B(OC_2H_5)_3 + 2\ BF_3 \rightleftarrows 3\ BF_2(OC_2H_5)$$

Durch die Untersuchungen von *H. Meerwein* und *Burneleit*[18]) ist festgestellt worden, daß das Gleichgewicht zwischen den drei obigen Substanzen außerordentlich stark von der Natur des Borsäureesters abhängt. Während das Gleichgewicht bei den gewöhnlichen Borsäurealkylestern ganz auf der Seite der Fluorborsäureester liegt, liegt es bei dem Borsäuretriphenylester, $B(OC_6H_5)_3$, und dem Borsäuretri-β-chloräthylester, $B(OCH_2\cdot CH_2Cl)_3$ ganz auf der Seite der Spaltstücke. Man ist daher berechtigt, das gleiche auch für die Fluorborsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers anzunehmen.

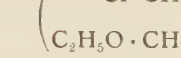
In Übereinstimmung mit diesen Darlegungen wurden bei der Destillation der Selbstzersetzungsprodukte des inneren Borfluoridsalzes die folgenden Spaltstücke erhalten:

1. Borfluoridätherat,
2. Fluoräthyl (durch Zersetzung des borfluorwasserstoffsauren Triäthyloxoniumsalzes),
3. γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther: $CH_2Cl\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH_2(OC_2H_5)$,

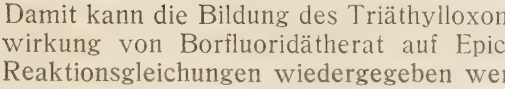
[17]) Gasselin: A. de Chim. et de phys. (7) 3. 21. vgl. auch Wiberg: Z. f. anorg. Ch. *225*. 204 (1935).

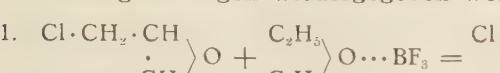
[18]) Privatmitteilung.

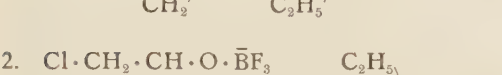
4. Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers:



Damit kann die Bildung des Triäthylloxoniumborfluorids bei der Einwirkung von Borfluoridätherat auf Epichlorhydrin durch folgende Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden:

1. 

2. 

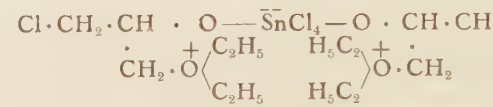
3. 

Die Isolierung von inneren Salzen bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid- und Eisenchloridätherat auf Epichlorhydrin gelang nicht. In beiden Fällen konnten keine kristallisierten Verbindungen erhalten werden.

Durch die Auffindung der inneren tertiären Oxoniumsalze gewinnen die Beobachtungen von *G. Willfang*[19]) über die Einwirkung von Zinntetrachloridätherat auf Epichlorhydrin eine neue Bedeutung. *G. Willfang* stellte fest, daß bei dieser Reaktion zunächst ein unbeständiges tertiäres Oxoniumsalz entsteht, das er für das Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure $[(C_2H_5)_3O]_2SnCl_6$ hielt und auf dessen Vorliegen daraus geschlossen wurde, daß bei der Zerlegung des Salzes mit alkalischer Seignettesalzlösung reichliche Mengen Äthylalkohol erhalten wurden. Das Salz konnte nicht isoliert werden, da es schon kurze Zeit nach seiner Entstehung in Chloräthyl und Zinntetrachloridätherat zerfällt. Dieses Verhalten war seinerzeit vollkommen unerklärlich, vor allen Dingen nachdem es *E. Pfeil*[20]) durch doppelte Umsetzung des Triäthyloxoniumborfluorids mit Natriumstannichlorid gelungen war, das Triäthyloxoniumsalz der Stannichlorwasserstoffsäure darzustellen und zu zeigen, daß dieses Salz zwar nicht sehr beständig ist, aber bei Zimmertemperatur erst im Verlaufe von 4 bis 5 Tagen zerfällt. Auf Grund der vorstehend beschriebenen Beobachtungen kann es nicht zweifelhaft sein, daß *G. Willfang* gar nicht das Triäthyloxoniumsalz der

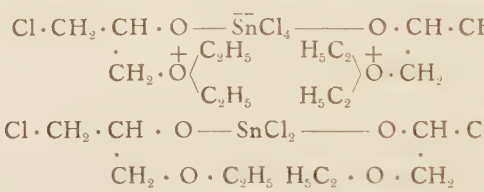
[19]) G. Willfang: a. a. O. S. 8–11.
[20]) E. Pfeil: a. a. O. S. 37.

Stannichlorwasserstoffsäure in Händen gehabt hat, sondern lediglich das primär entstehende innere tertiäre Oxoniumsalz der folgenden Formel:

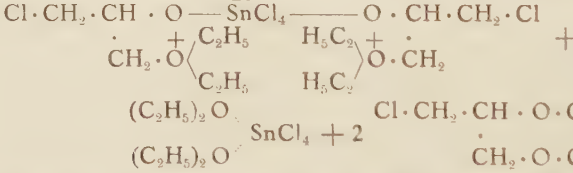


Die Auffindung von Alkohol bei der hydrolytischen Spaltung dieses Salzes spricht nicht gegen diese Auffassung, da wie schon erwähnt, auch bei der Hydrolyse der aus Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin entstandenen inneren Salzes reichliche Mengen Alkohol erhalten wurden.

Das obige innere Salz ist offenbar sehr unbeständig und zerfällt nach zwei verschiedenen Richtungen. Erstens in Chloräthyl und die $SnCl_2$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers:



und zweitens in Gegenwart von Äther in Zinntetrachloridätherat und γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther nach der Gleichung:



Diese Reaktionsprodukte wurden von *G. Willfang* beobachtet. Daneben wurde noch die $SnCl_4$-Verbindung des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins isoliert, dessen Bildung der weiter oben beschriebenen Einwirkung von Bortrichlorid, Zinkchlorid usw. auf Epichlorhydrin entspricht. Überraschend ist es nur, daß das innere tertiäre Oxoniumsalz offenbar nicht befähigt ist sich mit Zinntetrachloridätherat zum stannichlorwasserstoffsauren Triäthyloxoniumsalz umzusetzen.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche dürfte die Reaktion, die zur Entdeckung der tertiären Oxoniumsalze geführt hat, nämlich die Einwirkung von Metall- und Nichtmetallhaloidätheraten auf Äthylenoxyde ihre vollständige und endgültige Klärung gefunden haben.

Experimenteller Teil.

I. Einwirkung von solchen Metall- und Nichtmetallhaloid-Ätheraten auf Äthylenoxyde, die keine tertiären Oxoniumsalze liefern.

Einwirkung von Berylliumchloridätherat auf Epichlorhydrin.

Ätherat des Berylliumchloralkoholats des Dichlordrins:

$$\begin{matrix} Cl\cdot CH_2 \\ Cl\cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CH\cdot O\cdot BeCl\cdots O\langle \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$$

8 g wasserfreies, sublimiertes Berylliumchlorid[21]) (0,1 Mol) werden unter Eiskühlung in 80 ccm abs. Diäthyläther eingetragen und kräftig gerührt. Es entsteht am Boden des Kolbens eine ölige Schicht, die auch bei weiterem Rühren nicht in Lösung geht. Zu der durch Rühren entstandenen Aufschlämmung des Öles läßt man ohne jede Kühlung 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Es tritt sofort unter Aufsieden des Äthers eine Reaktion ein. Ist etwa $^2/_3$ des Epichlorhydrins zugetropft, so scheidet sich unter plötzlichem heftigem Aufsieden des Äthers eine große Menge einer grob kristallinen Verbindung ab. Nachdem alles Epichlorhydrin zugetropft ist wird noch weitergerührt, bis das Gemisch Zimmertemperatur angenommen hat, was etwa 45 Minuten dauert. Nun werden die Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe getrocknet. Man erhält 24,0 g reines weißes Berylliumchloralkoholat-Ätherat, das sind 97,5 % der Theorie.

Die Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 114,5–115°. Sie sind leicht löslich in Wasser, unter Zersetzung. Weiterhin ist das Produkt leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd, Nitrobenzol, Nitromethan, Methylen- und Äthylenchlorid, sowie in Chloroform. Schwerer löslich ist das Ätherat in Tetrachlorkohlenstoff, aus dem es sich umkristallisieren läßt. Mit wäßriger Natriumquecksilberjodidlösung erhält man keine Fällung.

[21]) Dargestellt aus Beryllium und Chlorwasserstoff nach einem Verfahren von L. F. Nilson–O. Petterson: B. *17*, 987. (1884).

0,08074 g Subst.: 3,30 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,05916 g Subst.: 2,40 ccm 0,1n $AgNO_3$

0,09173 g Subst.: 11,20 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,08447 g Subst.: 10,25 ccm 0,1n $AgNO_3$

0,13367 g Subst.: 0,01231 g BeO
0,18175 g Subst.: 0,01593 g BeO

$C_7H_{15}O_2BeCl_3$ (246,51)

Ber. 14,38% hydrol. Cl, 43,15% Cl, 3,66% Be.

Gef. 14,49% hydrol. Cl, 43,29% Cl, 3,32% Be.
14,39% hydrol. Cl, 43,05% Cl, 3,16% Be.

Zur Bestimmung des hydrolysierbaren Chlors wird die Einwage mit 20 ccm 2n HNO_3, der 10,00 ccm 0,1n $AgNO_3$-Lösung zugesetzt sind im Dunkeln stehengelassen. Nach 10 bis 24 Stunden titriert man die überschüssige 0,1n $AgNO_3$-Lösung mit 0,1n NH_4CNS-Lösung und Ferriammonsulfatlösung als Indikator zurück. Auf diese Weise wird nur das am Metallatom stehende Chlor durch die Titration erfaßt. Führt man dagegen die Chlorbestimmung des Ätherats nach dem Zersetzen mit 2n NaOH und anschließendem Ansäuern mit 2n HNO_3 durch, so bestimmt man noch das im $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrinrest stehende leicht abspaltbare Chlor mit: siehe oben S. 9.

0,09447 g Subst.: 7,76 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,09676 g Subst.: 7,96 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_7H_{15}O_2BeCl_3$ (246,51)

Ber. 28,77% Cl, Gef. 29,13% Cl, 29,17% Cl.

Um das Gesamtchlor des Ätherats zu bestimmen wurde die Einwage durch dreistündiges Kochen mit 30 ccm 0,5n buthylalkoholischer Kalilauge am Rückfluß zersetzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 50 ccm Methanol, 50 ccm 2n HNO_3 und 20 ccm 0,1n $AgNO_3$-Lösung versetzt und nach dem Ausfallen des Chlorsilbers mit 0,1n NH_4CNS-Lösung, gegen Ferriammonsulfat als Indikator, zurücktitriert.

Zersetzung des Beryllium-chloralkoholatätherats.

24,6 g (0,1 Mol) des kristallisierten Ätherats werden unter Rühren und Eiskühlung mit 80 ccm Wasser zersetzt. Es bildet sich sofort eine ölige Schicht aus, die auf der wäßrigen Lösung schwimmt. Aus dem Gemisch wird, ohne die organische Schicht abzutrennen, im Ölbad bei 80° der Äther abdestilliert. Man erhält 6,7 g Äther, vom Siedepunkt 34–35°, das sind 91,8 % der Theorie.

Das zurückbleibende Öl, das nun am Boden des Kolbens liegt, wird in Äther aufgenommen und die wäßrige Schicht noch einmal ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers erhält man 10,9 g reines $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin vom Siedepunkt 72°, bei 15 mm Druck, das sind 84,5 % der Theorie; $d_4^{18} = 1{,}348$.

0,2413 g Subst.: 18,64 ccm 0,1n NaOH
0,2186 g Subst.: 16,94 ccm 0,1n NaOH
0,1130 g Subst.: 17,40 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,0850 g Subst.: 13,00 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_3H_6OCl_2$ (128,95)

Ber. Äquivalentgewicht 128,95, 55,02% Cl
Gef. 129,50, 54,60% Cl
129,00, 54,25% Cl.

Zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes wird die Einwage mit 0,1n NaOH 5 Minuten in einer gut schließenden Stöpselflasche geschüttelt, quantitativ in ein Becherglas übergespült und die unverbrauchte Natronlauge mit 0,1n HCl und Methylorange als Indikator zurücktitriert.

Das Phenylurethan, das in einer Ausbeute von 99% erhalten wurde schmilzt bei 71°.

Thermische Zersetzung des Beryllium-chloralkoholatätherats.

23,4 g des kristallisierten Produktes werden im Rundkolben an der Wasserstrahlpumpe im Ölbad erhitzt. Die zwischen Rundkolben und Wasserstrahlpumpe liegende Vorlage wird mit flüssiger Luft gekühlt. Die Temperatur wird bis zur Schmelzpunktstemperatur gesteigert (115°). Bis zu dieser Temperatur wird von der Verbindung nichts abgegeben, was sich in der Vorlage kondensieren kann; auch tritt keine Gewichtsverminderung ein. Erst wenn 115° erreicht sind, schmilzt die Verbindung unter Entwicklung von Äther zusammen. Im ganzen werden in der Vorlage 5,9 g Äther vom Siedepunkt 34–35° gesammelt; die Gewichtsabnahme des Reaktionskolbens beträgt 6,1 g, das sind 87% der Theorie. Beim Erkalten auf Zimmertemperatur erstarrt der Rückstand im Kolben zu einer festen Kristallmasse. Der Rückstand, der schwach grau-braun gefärbt ist, wird nun mit Äther übergossen. Schon nach wenigen Stunden beginnt die Substanz wieder Äther aufzunehmen und bereits nach 8 Tagen ist der Rückstand wieder in grobe weiße Kristalle der Ausgangssubstanz übergegangen.

Einwirkung von Berylliumchloridätherat auf Äthylenoxyd.

Ätherat des Berylliumchloralkoholats des Äthylenchlorhydrins:

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot Cl \\ \cdot \\ CH_2 \cdot O \cdot BeCl \cdots O(C_2H_5)_2 \end{array}$$

8 g Berylliumchlorid werden wie oben beschrieben, in 80 ccm abs. Diäthyläther eingetragen. Zu der Aufschlämmung des Ätherats läßt man unter heftigem Rühren und Kühlen mit Eis eine Lösung von 4,4 g Äthylenoxyd (0,1 Mol) in 10 ccm Äther gelöst zutropfen. Es bildet sich bald eine halbfeste Masse, die nach längerem Rühren kri-

stallin wird, was etwa 2 Stunden in Anspruch nimmt. Nach weiteren 3 Stunden wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum über A-Kohle und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Man erhält 19 g an weißem, kristallisierten Produkt, das sind 96 % der Theorie. Es hat einen Schmelzpunkt von 199–200°, ist löslich in Wasser, Nitrobenzol, Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd. Schwerer löslich ist es in Tetrachlorkohlenstoff, aus dem es sich umkristallisieren läßt. Mit Natriumquecksilberjodidlösung erhält man keine Fällung.

0,0637 g Subst.: 6,40 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,0694 g Subst.: 6,90 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_6H_{14}O_2BeCl_2$ (198,04)
Ber. 35,81 % Gesamt-Cl. Gef. 35,38 % Gesamt-Cl.
35,42 % Gesamt-Cl.

Thermische Zersetzung des Berylliumchloralkoholatätherats.

14 g der Verbindung werden wie oben beschrieben im Rundkolben im Wasserstrahlvakuum erhitzt. Die Vorlage ist mit Äther-Kohlensäure gekühlt. Bis zum Schmelzpunkt der Substanz wird kein Äther abgegeben, selbst nicht bei längerem Erhitzen auf 190°. Ist der Schmelzpunkt erreicht, so schmilzt die Substanz ohne Entwicklung von Äther zusammen; es tritt lediglich völlige Zersetzung ein. Als Zersetzungsprodukt konnte etwas Essigester isoliert werden.

Einwirkung von Wismuttrichloridätherat auf Epichlorhydrin.

Wismutchloralkoholat des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins:

$$\begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \\ Cl \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CH \cdot O \cdot BiCl_2$$

47,3 g wasserfreies, frisch destilliertes Wismuttrichlorid, vom Siedepunkt 190°, bei 20 mm Druck, (0,15 Mol) werden unter Rühren in 80 ccm Äther gelöst. In diese Lösung läßt man ohne Kühlung unter weiterem Rühren 13,8 g Epichlorhydrin (0,15 Mol) zutropfen. Nach anfänglicher Trübung scheidet sich ein farbloses Öl ab, das unter heftigem Aufsieden des Äthers allmählich fester und zäher wird. Das Sieden des Äthers hält noch 30 Minuten lang an; während dieser Zeit ist das Öl fest geworden, so daß der Rührer stehen bleibt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ist die Masse so fest geworden, daß sie zerstoßen werden kann. Sie wird unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 61,0 g eines reinen weißen Kristallpulvers, das sind 100 % der Theorie.

Das Produkt ist unlöslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer

löslich in Nitrobenzol. Es schmilzt unscharf zwischen 145° und 150° unter gleichzeitiger Schwarzfärbung. Ein geeignetes Kristallisationsmittel konnte nicht gefunden werden.

Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn man Wismuttrichlorid auf eine benzolische Lösung von Epichlorhydrin einwirken läßt.

9,2 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) werden in 50 ccm Benzol gelöst. Hierzu gibt man in kleinen Portionen und unter öfterem Schütteln 20,9 g frisch destilliertes, wasserfreies Wismuttrichlorid. Unter geringer Wärmetönung, die durch Kühlen mit Eiswasser gemäßigt wird, und Schütteln, geht das gesamte Wismuttrichlorid in Lösung. Nach einigen Minuten scheiden sich dann kleine glänzende Kristallnadeln ab, deren Menge sich schnell vermehrt. Sie werden abgesaugt und im Vakuum über A-Kohle und Phosphorpentoxyd getrocknet. Man erhält 20 g, das sind 66,7 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 155° und 157°, unter Zersetzung und Schwarzfärbung.

0,1535 g Subst.: 0,2285 g $BiCr(CNS)_6$[22])
0,1597 g Subst.: 0,2351 g $BiCr(CNS)_6$
0,07351 g Subst.: 7,20 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,10812 g Subst.: 10,35 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,06636 g Subst.: 3.20 ccm 0,1n $AgNO_3$
0.08073 g Subst.: 3,90 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_3H_5OBiCl_4$ (407,87)

Ber. 51,24 % Bi[22]), 34,77 % Cl, 17,39 % hydrol. Cl
Gef. 50,98 % Bi, 34,73 % Cl, 17,10 % hydrol. Cl
50,40 % Bi, 34,60 % Cl, 17,09 % hydrol. Cl.

Bei der Darstellung des Wismutchloralkoholats in ätherischer Lösung wurden gelegentlich Produkte erhalten, welche Kristalläther zu enthalten schienen.

Um zu prüfen, ob das Wismutchloralkoholat des $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrins ebenso wie die entsprechende Berylliumchloridverbindung Kristalläther addiert, wurde das aus Wismuttrichloridätherat und Epichlorhydrin erhaltene Produkt mit Äther behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur wurde kein Äther aufgenommen. Deshalb wurden 30 g der Verbindung mit 40 ccm Äther angerührt, in ein Bombenrohr eingeschmolzen und im elektrischen Ofen 40 Stunden lang bei einer Temperatur von 80° geschüttelt. Nach dem Abkühlen, Absaugen und Trocknen wurden 28 g der ursprünglichen Verbindung vom Schmelzpunkt 155–158° zurückgewonnen.

Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Bicarbonat- und Seignettesalzlösung.

61,2 g (0,15 Mol) der weißen Verbindung werden unter Rühren und Kühlen mit alkalischer Seignettesalzlösung (1 Teil konz. Seig-

[22]) C. Mahr: Z. f. anorg. Ch. *208*. 313. (1932).

nettesalzlösung + 1 Teil ges. Bicarbonatlösung + 1 Teil Wasser) zersetzt. In der abgetrennten organischen Schicht befindet sich kein Äther; die wäßrige Schicht wird daher noch einmal ausgeäthert und der Ätherauszug mit der organischen Schicht über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben 20,3 g reines $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin zurück, das bei 71–72,5° und 15 mm Druck siedet, das sind 97,5 % der Theorie.

0,23210 g Subst.: 35,95 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,20680 g Subst.: 32,05 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,27000 g Subst.: 21,00 ccm 0,1n NaOH
0,20170 g Subst.: 15,65 ccm 0,1n NaOH

C_3H_6OCl (128,95)
Ber. 55,02 % Cl, Äquivalentgewicht 128,95
Gef. 54,92 % Cl, Äquivalentgewicht 128,57
54,95 % Cl, 128,89

$d_4^{18} = 1{,}339$; das Phenylurethan, das in einer Ausbeute von 82 % erhalten wurde schmilzt bei 70,5°.

Darstellung des Triäthyloxoniumwismutchlorids durch Umsetzung von Triäthyloxoniumborfluorid mit Natriumwismutchlorid.

Um das Triäthyloxoniumwismutchlorid, das sich bei der Einwirkung von Wismuttrichloridätherat auf Epichlorhydrin hätte bilden können, kennenzulernen, habe ich dieses Salz nach dem Verfahren von *E. Pfeil*[23]) durch Fällung einer wäßrigen Triäthyloxoniumborfluoridlösung mit Natriumwismutchlorid hergestellt.

40 ccm einer konz. Natriumchloridlösung werden in Kälte mit Wismuttrichlorid gesättigt, und filtriert. Zu dieser Lösung gibt man solange Triäthyloxoniumborfluorid, bis sich der ausfallende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Die weiße Kristallmasse wird abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und zum Schluß mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum über A-Kohle und Phosphorpentoxyd erhält man das bei 84° unter Zersetzung schmelzende Triäthyloxoniumwismutchlorid, von der Formel:

$$[(C_2H_5)_3O]\ Bi_2Cl_7$$

Das Salz ist leicht löslich in flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer löslich in Nitromethan und Nitrobenzol.

0,0760 g Subst.: 0,1205 g $BiCr(CNS)_6$
0,04183 g Subst.: 3,80 ccm $AgNO_3$ 0,1n
0,04297 g Subst.: 10,16 ccm $Na_2S_2O_3$ 0,1n

$C_6H_{15}OBi_2Cl_7$ (769,32)
Ber. 54,5 % Bi, 32,3 % Cl, 11,3 % C_2H_5
Gef. 54,38 % Bi, 32,20 % Cl, 11,40 % C_2H_5.

[23]) E. Pfeil: a. a. O.

Einwirkung von Titantetrachloridätherat[24]) auf Epichlorhydrin

In 80 ccm abs. Äther läßt man unter Kühlung mit Eiskochsalz 38 g Titantetrachlorid (0,2 Mol) eintropfen. Unter mäßiger Wärmetönung scheiden sich sofort zitronengelbe Kristalle von Titantetrachloridätherat ab, die auch bei weiterem Rühren und Erwärmen auf Zimmertemperatur nicht in Lösung gehen. Zu der breiigen Aufschlämmung des Ätherats in Äther läßt man nun unter weiterem Rühren ohne zu Kühlen 18,4 g Epichlorhydrin (0,2 Mol) in dem Maße zutropfen, daß der Äther eben in mäßigem Sieden bleibt. Bald ist das gesamte Ätherat verschwunden und man erhält eine braungelbe, homogene Lösung, aus der sich auch beim Abkühlen nichts ausscheidet.

In die so erhaltene ätherische Lösung läßt man zur Zersetzung unter Rühren und Kühlen 350 ccm einer alkalischen Seignettesalzlösung zutropfen. Nach beendeter Zersetzung wird die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige Lösung noch zweimal ausgeäthert. Die gesammelten ätherischen Auszüge werden über Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Als Rückstand erhält man 25,5 g eines dünnflüssigen Öles, das bei 72,5–73,5° unter 14 mm Druck siedet. Die Ausbeute berechnet auf Dichlorhydrin, beträgt 98,7 % der Theorie. $d_4^{18} = 1{,}2570$. Das Phenylurethan, das in einer Ausbeute von 70 % erhalten wurde, schmilzt bei 71°. Aus der wäßrigen Schicht läßt sich kein Alkohol isolieren.

0,0937 g Subst.: 12,80 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1091 g Subst.: 14,90 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2257 g Subst.: 17,09 ccm 0,1n NaOH
0,2211 g Subst.: 16,89 ccm 0,1n NaOH

$C_3H_6OCl_2$ 128,95), $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin Ber. 55,02 % Cl

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,53), γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther
Ber. 25,58 % Cl

Gef. 48,44 % Cl. Äquivalentgewicht 131,5
48,44 % Cl. 131,5

Der zu geringe Chlorgehalt und das zu hohe Äquivalentgewicht deuten darauf hin, daß das $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin mit etwas γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther ($Kp_{14,5}$ 76°) verunreinigt ist. Aus dem Chlorgehalt berechnet sich das Verhältnis von $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin : γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther = 2,7:1.

Einwirkung von Antimontrichloridätherat auf Epichlorhydrin.

45,6 g frisch destilliertes, wasserfreies Antimontrichlorid (0,2 Mol) werden in 80 ccm abs. Äther gelöst, wobei nur geringe Erwärmung auftritt. Zu der klaren Lösung des Ätherats läßt man unter Rühren, ohne zu Kühlen 18,4 g Epichlorhydrin (0,2 Mol) zutropfen. Die

[24]) Bedson: A. *180*. 236. (1876).

Wärmetönung ist nur gering und der Äther siedet nicht auf. Nach beendeter Reaktion ist die Lösung vollkommen homogen geblieben.

Die völlig klare ätherische Lösung wird nun mit 350 ccm einer alkalischen Seignettesalzlösung zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige Lösung noch einmal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der gesammelten ätherischen Auszüge über Natriumsulfat wird der Äther abdestilliert und der 20,5 g betragende Rückstand destilliert. Hierbei erhält man 20,0 g eines farblosen Öles vom Siedepunkt 70,5–71,5° unter 12,5 mm Druck. Das sind auf $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin berechnet 77,5% der Theorie. $d_4^{19} = 1{,}258$.

0,06933 g Subst.: 9,25 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,06820 g Subst.: 9,05 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,18689 g Subst.: 14,19 ccm 0,1n NaOH
0,23071 g Subst.: 17,59 ccm 0,1n NaOH
Gef. 47,31% Cl Äquivalentgewicht 131,5
47,05% Cl 131,2

Das Verhältnis von $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin zu γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther, berechnet sich aus dem Chlorgehalt zu 2,9:1. Dieser Versuch ist bereits von *G. Willfang*[25]) mit ähnlichem Ergebnis ausgeführt worden.

Einwirkung von Zinkchloridätherat auf Epichlorhydrin.

27,2 g Zinkchlorid[26]) (0,2 Mol) werden in 85 ccm Äther eingetragen. Die sich zunächst bildende Schicht von Zinkchloridätherat verschwindet bei weiterem heftigem Rühren bald; die Lösung ist nach 1 Stunde völlig homogen. Zu dieser Lösung läßt man unter weiterem Rühren ohne zu Kühlen 18,4 g Epichlorhydrin (0,2 Mol) zutropfen. Ist alles zugetropft, so beginnt die Fällung bald mit einer geringen Trübung des Reaktionsgemisches. Dabei erwärmt sich der Äther, ohne heftig aufzusieden. Bald hat sich eine große Menge eines gelben schweren Öles zu Boden gesetzt und die überstehende ätherische Lösung ist völlig klar geworden. Auch bei weiterem Rühren und Kühlen mit Eis-Kochsalz oder Äther-Kohlensäure gelingt es nicht das Öl zur Kristallisation zu bringen. Der Äther wird daher abdekantiert und das Öl oberflächlich im Vakuum vom Äther befreit. Auf diesem Wege erhält man 46,7 g eines gelben schweren Öles. (Theoretisch für 1 Epichlorhydrin + 1 Zinkchlorid 45,6 g). Das Öl wird nun unter Äther mit 20%iger Natriumacetatlösung zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige noch dreimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der gesammelten Ätherauszüge über Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers erhält man als Rückstand 20,5 g eines farblosen Öles, das bei 71–72° unter 14 mm Druck

[25]) G. Willfang: a. a. O.
[26]) H. Meerwein: Schriften d. Königsberger Gelehrtenges. Naturw. (3) H. 5, 146. (1927).

siedet. Das sind berechnet auf $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin 79,4% der Theorie. $d_4^{19} = 1{,}256$. Das Phenylurethan, das in einer Ausbeute von 72% erhalten wurde, schmilzt bei 70,5°.

0,1068 g Subst.: 14,55 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1150 g Subst.: 15,70 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,16707 g Subst.: 12.65 ccm 0,1n NaOH
0,20523 g Subst.: 15,60 ccm 0,1n NaOH

Gef. 48,30% Cl Äquivalentgewicht 132,0
48,41% Cl 131,6

Die von dem Zinkchloralkoholat abdekantierte Ätherlösung hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers keinen Rückstand.

Einwirkung von Bortrichloridätherat auf Epichlorhydrin.

In 160 ccm abs. Äther werden unter Eiskühlung 25 g Bortrichlorid im Laufe von 10 Minuten eingetropft. Unter heftiger Reaktion löst sich das Bortrichlorid in dem Äther auf; es entsteht eine gelblich gefärbte Lösung, aus der sich grobe Kristalle des Ätherats ausscheiden. Zu dieser Lösung werden, ohne die Kristalle abzutrennen unter weiterem Rühren und Kühlen mit Eiskochsalz 19,7 g Epichlorhydrin, im Laufe von einer Stunde tropfenweise zugegeben. Die Reaktion ist sehr heftig. Ist etwa $^1/_4$ des Epichlorhydrins zugetropft, so beginnt sich das Reaktionsgemisch zu trüben und bald hat sich am Boden des Reaktionsgefäßes eine geringe Menge eines farblosen Öles abgeschieden. Ist alles Epichlorhydrin zugetropft, so wird noch eine Stunde weitergerührt, während man das Reaktionsgemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen läßt. Nach zwölfstündigem Stehen hat sich das Öl wieder aufgelöst, die Lösung ist klar und vollkommen homogen geworden. Da auch nach längerem Stehen keine Kristallisation eingetreten war, wurde das Reaktionsgemisch mit 2n Sodalösung unter Kühlung und Rühren zersetzt und soviel Sodalösung zugegeben, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder in Lösung gegangen war, wozu etwa 350 ccm benötigt wurden. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, die wäßrige Lösung noch zweimal ausgeäthert und die gesammelten Ätherauszüge über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers, wird der 31,5 g betragende Rückstand destilliert. Hierbei erhält man 30,5 g eines farblosen bei 175–177° siedenden Öles. $d_4^{20} = 1{,}250$. Das Phenylurethan, das in einer Ausbeute von 74% erhalten wurde, schmilzt bei 71°.

0,06518 g Subst.: 0,1251 g AgCl
0,06208 g Subst.: 0,1189 g AgCl
0,22435 g Subst.: 46,0 ccm CH_4 bei 23°/749 mm
0,15945 g Subst.: 35,8 ccm CH_4 bei 23°/749 mm

Gef. 47,48% Cl Äquivalentgewicht 131,5
47,42% Cl 131,0

Das aus der Chlorbestimmung errechnete Verhältnis von $\alpha\alpha'$-Dichlorhydrin zu γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther beträgt 2,89:1.

Einwirkung von Aluminiumbromidätherat[27]) auf Epichlorhydrin.

50 g wasserfreies Aluminiumbromid werden in 100 ccm Äther unter Rühren und Kühlen mit Eiskochsalzmischung gelöst. Zu der schwach rotbraun gefärbten Lösung des Ätherats läßt man nun ohne zu Kühlen unter weiterem Rühren 17,2 g Epichlorhydrin zutropfen. Hierbei siedet der Äther heftig auf, ohne daß sich etwas aus der Lösung ausscheidet. Ist alles zugetropft, so läßt man die völlig homogene Lösung sich auf Zimmertemperatur erkalten.

Zur Zersetzung läßt man nun die jetzt tiefbraun gefärbte ätherische Lösung in eine Lösung von 40 g Natriumbicarbonat in 350 ccm Wasser eintropfen unter gleichzeitigem Rühren und Kühlen. Nach beendeter Zersetzung wird die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige noch zweimal ausgeäthert. Nach dem Trocknen der gesammelten Ätherauszüge über Natriumsulfat wird der Äther abgedampft und der 32 g betragende Rückstand destilliert. Auf diesem Wege erhält man 29,5 g $\alpha\alpha'$-Chlorbromhydrin vom Siedepunkt 80–85° unter einem Druck von 12 mm, das sind 90,8 % der Theorie. d_4^{19} = 1,695.

0,1912 g Subst.: 11,05 ccm 0,1n NaOH
0,2567 g Subst.: 14,80 ccm 0,1n NaOH

C_3H_6OClBr (173,42)
Ber. Äquivalentgewicht 173,42
Gef. Äquivalentgewicht 173,03
173,45.

Einwirkung von Siliziumtetrafluorid auf Äther.

Die Darstellung von Siliziumtetrafluorid erfolgt nach *Ruff*[28]) aus SiO_2, CaF_2 und konz. Schwefelsäure. Zur Reinigung von mitgerissener Flußsäure wird das Gas durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr mit Glassplittern und Glaswolle, und dann, nachdem es eine Tiefkühlvorlage, die in Äther-Kohlensäure steht, passiert hat, in mit Äther-Kohlensäure gekühlten Äther geleitet. Nach dreistündiger Einleitungszeit wird der Versuch unterbrochen. Der Äther hat kein Siliziumtetrafluorid gelöst.

II. Einwirkung von Aluminiumchlorid- und Ferrichlorid-ätherat auf Epichlorhydrin.

Einwirkung von Aluminiumchloridätherat auf Epichlorhydrin. Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat.

$[(C_2H_5)_3O]\,AlCl_4$

26,6 g wasserfreies, frisch sublimiertes, Aluminiumchlorid (0,2 Mol) werden unter Kühlung mit Eiskochsalz in 120 ccm Äther gelöst. Zu

[27]) Plotnikow: Z. f. anorg. Ch. 56. 53. (1907).
[28]) Ruff: „Das Fluor", Moissan, C. 1905, I. 9.

dieser Lösung von Aluminiumchloridätherat[29]) in Äther läßt man unter nicht zu starkem Rühren und ohne zu Kühlen in schneller Tropfenfolge 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Die zunächst auftretende Trübung verschwindet sofort wieder. Der Äther beginnt schon nach Zugabe des ersten ccm zu sieden und bald scheidet sich ein gelb gefärbtes schweres Öl ab. Ist alles zugetropft, so läßt man auf Zimmertemperatur erkalten, wobei das Öl in den meisten Fällen erst dann kristallisiert, wenn man es vorsichtig mit Eiswasser kühlt. Das Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat kristallisiert dann in groben, dem Chlorammonium ähnlichen Kristallen aus. Sie werden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Man erhält auf diesem Wege 22,3 g reines Oxoniumsalz, vom Schmelzpunkt 72°, das sind 82% der Theorie.

0,2891 g Subst.: 0,6086 g AgCl(Carius)
0,2413 g Subst.: 0,5075 g AgCl(Carius)
0,1626 g Subst.: 71,20 ccm 0,1n $KBrO_3$
0,1712 g Subst.: 75,20 ccm 0,1n $KBrO_3$

$C_6H_{15}OAlCl_4$ (271,92)

Ber. 52,20% Cl 9,92% Al
Gef. 52,08% Cl 9,85% Al
52,03% Cl 9,88% Al.

Das Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat schmilzt bei 72° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Methylenchlorid, Äthylenchlorid und flüssigem Schwefeldioxyd, schwer löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, noch schwerer löslich in Benzol und Dioxan. Außerordentlich leicht löslich ist das Salz in Nitromethan und Nitrobenzol. Zur Reinigung löst man es am besten in wenig Nitrobenzol ohne zu erwärmen und fällt es mit Äther wieder aus.

Thermische Spaltung des Oxoniumsalzes.

Beim Erhitzen zerfällt das Oxoniumsalz in Chloräthyl und Aluminiumchloridätherat. 15 g Oxoniumsalz werden in einem Rundkolben, der mit einer mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage verbunden ist, in einem Ölbad erhitzt. Bei einer Badtemperatur von 85° schmilzt das Salz glatt zusammen und schon bei 86° beginnt eine stürmische Gasentwicklung. Nach 1½ Stunden wird die Vorlage abgenommen, in der sich 2,2 g Chloräthyl, vom Siedepunkt 14–15° gesammelt haben, das sind 61,5% der Theorie.

Der zunächst flüssige Rückstand von Aluminiumchloridätherat wird beim Eintauchen in Eiskochsalzmischung fest. Er wird am Rückflußkühler unter Kühlung mit Eis mit verdünnter Natronlauge

[29]) Walker-Spencer: Soc. London 85. 1106. (1904).

zersetzt, der sich abscheidende Äther abdestilliert und in der üblichen Weise isoliert. Erhalten wurden 3,4 g Äther, das sind 85% der Theorie.

Ganz analog läßt sich die thermische Spaltung des Oxoniumsalzes auch in einem geeigneten Lösungsmittel durchführen, dessen Siedepunkt wenig über dem Schmelzunkt des Oxoniumsalzes liegt. Zu diesem Zweck werden 10 g Oxoniumsalz in 30 ccm Äthylenchlorid gelöst und auf dem Drahtnetz am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das durch den Rückflußkühler entweichende Chloräthyl wird in einer Vorlage mit Äther-Kohlensäure kondensiert. Man gewinnt so 1,8 g Chloräthyl vom Siedepunkt 14–15°, das sind 76,2% der Theorie.

Zersetzung des Oxoniumsalzes durch Wasser.

Beim Eintragen in Wasser wird das Oxoniumsalz unter lebhafter Gasentwicklung (Chloräthyl) augenblicklich zersetzt.

Zu 16 g Oxoniumsalz, die sich in einem mit Rührer, Tropftrichter und einem Abgangsrohr versehenen Kolben befinden, läßt man unter Kühlung mit Eiswasser langsam Wasser zutropfen und kondensiert das entweichende Chloräthyl und den Äther in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage. Sobald als möglich setzt man den Rührer in Gang und erwärmt zum Schluß in einem Ölbad auf 80°. Man erhält 7,5 g eines leicht beweglichen Destillats, das sich durch Destillation in 4,0 g Chloräthyl, vom Siedepunkt 14–16°, und 3,5 g Äther, vom Siedepunkt 32–35° trennen läßt. Die Ausbeute beträgt demnach 83,3% der Theorie Chloräthyl und 81,4% der Theorie Diäthyläther. In der zurückbleibenden wäßrigen Lösung ist kein Äthylalkohol nachweisbar.

Zersetzung des Oxoniumsalzes mit Natronlauge.

Zersetzt man das Oxoniumsalz statt mit Wasser mit Natronlauge, so erhält man neben Chloräthyl und Äther eine kleine Menge Alkohol.

19 g des Oxoniumsalzes werden unter Rühren und Kühlen mit 2n Natronlauge zersetzt, bis das anfangs ausgefallene Aluminiumhydroxyd wieder in Lösung gegangen ist. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und von der wäßrigen Lösung die Hälfte abdestilliert. Das erhaltene Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und erneut die Hälfte abdestilliert. Das Destillat wird wieder mit Kaliumcarbonat gesättigt und ausgeäthert. Die mit der zuerst erhaltenen ätherischen Schicht des Zersetzungsgemisches vereinigte ätherische Lösung wird über Kaliumcarbonat getrocknet und mit Hilfe einer Widmerspirale fraktioniert. Nach dem sorgfältigen Abdestillieren des Äthers erhält man 0,5 g Äthylalkohol vom Kp 80°.

Aluminiumchloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers.

$$\begin{matrix} Cl \cdot CH_2 \\ H_5C_2 \cdot O \cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CH \cdot O \cdot AlCl_2$$

Engt man das bei der Darstellung des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat auf etwa ein Viertel ein, so kristallisiert nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur ein weißes Kristallpulver aus, dessen Menge sich beim Abkühlen mit Eiskochsalz noch vermehrt. Es wird abgesaugt und getrocknet, und erweist sich durch seine Eigenschaften und die Analyse als das Aluminiumchloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers, von obiger Formel. Erhalten wurden 19 g, das sind 86,4 % der Theorie. Die Verbindung ist in Äther ziemlich schwer löslich, in der Hitze löst sie sich in Chloroform, Benzol und Dioxan, kristallisiert aber beim Abkühlen nicht wieder aus. Nach dem Abdampfen der Chloroformlösung erhält man eine dunkel gefärbte Schmiere, die nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Der Schmelzpunkt der nicht umkristallisierten Verbindung liegt bei 114–115°.

0,4894 g Subst.: 0,1062 g Al_2O_3
0,5117 g Subst.: 0,1123 g Al_2O_3
0,1335 g Subst.: 11,40 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1431 g Subst.: 12,20 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1025 g Subst.: 13,10 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1254 g Subst.: 16,15 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_5H_{10}O_2AlCl_3$ (235,42)

Ber. 11,80 % Al, 30,12 % hydrol. Cl, 45,18 % Gesamt-Cl.
Gef. 11,50 % Al, 30,28 % hydrol. Cl, 45,32 % Gesamt-Cl.
11,60 % Al, 30,23 % hydrol. Cl, 45,68 % Gesamt-Cl.

Zersetzung des Aluminiumchloralkoholats des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers.

5 g des Aluminiumchloralkoholats werden in 50 ccm Äther suspendiert und unter Eiskochsalzkühlung und öfterem Schütteln mit der berechneten Menge Natronlauge zersetzt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt und die wäßrige Lösung noch dreimal mit wenig Äther ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Als Destillationsrückstand erhält man 3,2 g eines farblosen Öles, das bei der Destillation 2,6 g des bei 71–73° und 13 mm Druck siedenden γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther ergibt, das sind 81 % der Theorie.

Der γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther spaltet ebenso leicht wie das αα′-Dichlorhydrin beim Schütteln mit 0,1n NaOH ein Mol.HCl

ab, so daß auf diese Weise leicht sein Äquivalentgewicht bestimmt werden kann.

0,2871 g Subst.: 20,79 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2216 g Subst.: 15,98 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2224 g Subst.: 16,05 ccm 0,1n NaOH
0,2280 g Subst.: 16,45 ccm 0,1n NaOH.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,52)
Ber. 25,58% Cl, Äquivalentgewicht 138,52
Gef. 25,68% Cl, Äquivalentgewicht 139,00
25,57% Cl, 138,60

Umsetzung des Triäthyloxonium-tetrachloroaluminats mit Benzonitril.

13,6 g Oxoniumsalz (0,05 Mol) und 9 g Benzonitril werden in einem Schliffkolben gemischt und mit einem Stopfen verschlossen, der mit Spiralen gesichert ist. Nach kurzer Zeit ist das gesamte Oxoniumsalz in Lösung gegangen und bald darauf (nach etwa drei Tagen) haben sich große bis zu 3 cm lange Nadeln der Aluminiumchloridverbindung des Benzonitrils abgeschieden. Nach 14tägigem Stehen wird die ölige Mutterlauge abgegossen, die Kristalle mit wenig Chloroform aufgenommen und abgesaugt; nachdem man mit wenig Äthylenchlorid gewaschen hat, wird die Verbindung im Vakuum über A-Kohle und Phosphorpentoxyd getrocknet. Man erhält so 9,5 g schöner farbloser Kristalle, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und sich an der Luft sehr schnell gelb färben; Ausbeute 80,5 % der Theorie.

Die Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 96–98°. Sie ist löslich in Benzol, Methylenchlorid, Nitrobenzol und Petroläther, schwer löslich in Äthylenchlorid und Chloroform. Durch Wasser wird sie unter Rückbildung von Benzonitril gespalten.

0,2110 g Subst.: 26,71 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2011 g Subst.: 25,50 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2099 g Subst.: 106,50 ccm 0,1n $KBrO_3$
0,2829 g Subst.: 139,00 ccm 0,1n $KBrO_3$

$C_7H_5NAlCl_3$ (236,39)
Ber. 44,90% Cl, 11,41% Al
Gef. 44,88% Cl, 11,42% Al
44,97% Cl, 11,06% Al.

Einwirkung des Oxoniumsalzes auf α,β-ungesättigte Ketone.

Fügt man zu einer Lösung des Oxoniumsalzes in Methylenchlorid eine der unten genannten Verbindungen, ebenfalls in Methylenchlorid gelöst, so erhält man mehr oder weniger intensiv gefärbte Lösungen.

Keton	Farbe der Lösung
Benzophenon	schwach gelb
Dibenzalaceton	orangerot
Dianisalaceton	tief weinrot
Dicinnamalaceton	tief weinrot
Tetramethylamidodibenzalaceton	blutrot-violett
as-Diphenyläthylen	tief rot

Umsetzung des Triäthyloxonium-tetrachloroaluminats mit Dibenzalaceton.

$$\left[\begin{matrix}C_6H_5\cdot CH=CH\\ C_6H_5\cdot CH=CH\end{matrix}\right\rangle C-O\cdot C_2H_5\Big]AlCl_4$$

Zu einer Lösung von 2,7 g Oxoniumsalz (1 Molekül) in 10 ccm Methylenchlorid gibt man eine Lösung von 2,4 g Dibenzalaceton (1 Molekül) in der eben nötigen Menge Methylenchlorid. Man erhält sofort eine tiefrotorange gefärbte Lösung, aus der sich nach zwei Stunden eine reichliche Menge großer rotgefärbter Kristallnadeln abgeschieden hat. Sie werden nach 15 Stunden abgesaugt, mit wenig Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum getrocknet; die Ausbeute beträgt 95,8 % der Theorie. Das Salz ist unlöslich in Äther, leicht löslich in Nitromethan und Nitrobenzol.

0,1610 g Subst.: 0,2150 g AgCl(Carius)

$C_{19}H_{19}OAlCl_4$ (431,95)

Ber. 32,83 % Cl, Gef. 33,03 % Cl.

Umsetzung des Triäthyloxonium-tetrachloroaluminats mit Dianisalaceton.

$$\left[\begin{matrix}(CH_3O)C_6H_4\cdot CH=CH\\ (CH_3O)C_6H_4\cdot CH=CH\end{matrix}\right\rangle C-O\cdot C_2H_5\Big]AlCl_4$$

Zu einer Lösung von 3 g Oxoniumsalz in 12 ccm Methylenchlorid gibt man eine Lösung von 3 g Dianisalaceton in 10,5 ccm Methylenchlorid. Beim Zusammengeben der Lösungen erhält man sofort eine tiefrot gefärbte Lösung, die nach 10 Minuten zu einem dicken Kristallbrei kleiner Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz erstarrt ist. Man läßt noch eine Stunde stehen, saugt dann unter Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht mit wenig Methylenchlorid und trocknet zum Schluß im Vakuum. Die Kristalle können noch einmal aus Methylenchlorid umkristallisiert werden. F = 189° unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 89 % der Theorie. Das Salz ist unlöslich in Äther, schwer löslich in Methylenchlorid und leicht löslich in Nitrobenzol und Nitromethan.

0,1006 g Subst.: 0,1172 g AgCl(Carius)
0,1340 g Subst.: 0,1559 g AgCl(Carius)

$C_{21}H_{23}O_3AlCl_4$ (491,98)

Ber. 28,83% Cl, Gef. 28,82% Cl
28,78% Cl.

Versuch zur Darstellung des Triäthyloxonium-tetrachloroaluminats durch Anlagerung von Chloräthyl an Aluminiumchloridätherat.

9,5 g frisch sublimiertes Aluminiumchlorid werden in 13 ccm abs. Äther gelöst. Dazu gibt man 50 g Chloräthyl und schmilzt unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure in einer Bombe ein. Das Rohr wird bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach einer Reaktionszeit von 1½ Monaten wurde das Rohr geöffnet, das Chloräthyl und der Äther abdestilliert und ein Teil des Rückstandes mit Wasser versetzt. Hierbei entwickelte sich kein Chloräthyl. Es ist keine Vereinigung der Komponenten zum Triäthyloxonium-tetrachloroaluminat eingetreten.

Einwirkung von Ferrichloridätherat auf Epichlorhydrin. Triäthyloxonium-tetrachloroferriat.

$[(C_2H_5)_3O]\ FeCl_4$

32,4 g sublimiertes Ferrichlorid (0,2 Mol) werden unter peinlichstem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit in 140 ccm abs. Äther gelöst. Zu dieser braun gefärbten Lösung von Ferrichloridätherat läßt man ohne Kühlung unter heftigem Rühren 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zutropfen. Es setzt sofort, wie beim Aluminiumchlorid, eine lebhafte Reaktion ein, unter Aufsieden des Äthers. Man reguliert das Zutropfen so, daß der Äther eben im Sieden bleibt. Die anfangs trübe Lösung trennt sich bald in zwei Schichten, von denen die untere schwarz und undurchsichtig, die obere, ätherische tief weinrot gefärbt ist. Nachdem alles Epichlorhydrin zugetropft ist, läßt man das Gemisch auf Zimmertemperatur abkühlen. Schon kurze Zeit danach beginnt die Kristallisation der unteren Schicht zu einem hellbraunen Kristallbrei, der nach zwei Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute an Triäthyloxonium-tetrachloroferriat beträgt 30,0 g, das sind 100% der Theorie.

0,1619 g Subst.: 5,35 ccm 0,1n $KMnO_4$
0,1718 g Subst.: 5,68 ccm 0,1n $KMnO_4$
0,0672 g Subst.: 0,1282 g AgCl(Carius)
0,0688 g Subst.: 0,1316 g AgCl(Carius)

$C_6H_{15}OFeCl_4$ (300,79)

Ber. 18,56% Fe, 47,15% Cl.
Gef. 18,45% Fe, 47,20% Cl,
18,46% Fe, 47,40% Cl.

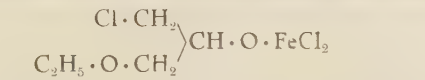
Das erhaltene Oxoniumsalz schmilzt scharf bei 74° unter Zersetzung, löst sich klar und ohne Gasentwicklung (Chloräthyl) mit saurer Reaktion in Wasser auf. Die wäßrige etwa 0,05 normale Lösung gibt noch nach 80 Minuten mit Natriumquecksilberjodid eine Fällung. Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan, Acetonitril, Benzonitril und flüssigem Schwefeldioxyd, weniger leicht in Nitrobenzol, Methylen- und Äthylenchlorid, unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es gelang nicht ein geeignetes Kristallisationsmittel für das Salz zu finden.

Zersetzung des Triäthyloxonium-tetrachloroferriats mit Wasser und Natronlauge.

a) 15 g des Oxoniumsalzes werden in 250 ccm Wasser unter Kühlung mit Eiswasser gelöst und aus der klaren Lösung 100 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und erneut 50 ccm abdestilliert. Nach dem Sättigen des Destillates mit Kaliumcarbonat wird ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge über Kaliumcarbonat getrocknet und dann der Äther sorgfältig über eine Widmerspirale abgedampft. Bei der anschließenden Destillation wurden 1,9 g Äthylalkohol vom Kp 80–82°, das sind 82 % der Theorie.

b) 15 g des Oxoniumsalzes werden durch portionsweises Eintragen in 220 ccm 2n Natronlauge zersetzt. Ohne den Niederschlag abzutrennen, werden von dem Reaktionsprodukt 50 ccm abdestilliert und das Destillat unter Kühlung mit Eiswasser, mit Kaliumcarbonat gesättigt. Dabei scheidet sich eine dünne Schicht ab, die in Äther aufgenommen wird; die wäßrige Lösung wird noch zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Kaliumcarbonat getrocknet und der Äther mit Hilfe einer Widmerspirale sorgfältigst abdestilliert. Auf diese Weise erhält man 2,0 g Alkohol als Rückstand, der bei 78–80° siedet. Die Ausbeute beträgt 87 % der Theorie.

Ferrichloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers.



Das nach dem Absaugen des Oxoniumsalzes erhaltene ätherische Filtrat wird im Vakuum eingeengt, bis man eben einen Kristallbrei erhält. Nun wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen. Man erhält so, in Form kleiner Kristallnadeln und in einer Ausbeute von 89% der Theorie, das Ferrichloralkoholat des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers, von obiger Formel. Die Verbindung ist löslich in Choroform und Äthylenchlorid, schwer in Äther und unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff. Ein Umkristal-

lisieren ist, ebenso wie bei der entsprechenden Aluminiumchloridverbindung, nicht möglich gewesen.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 103–105°.

0,1295 g Subst.: 4,90 ccm 0,1n $KMnO_4$
0,1726 g Subst.: 6,50 ccm 0,1n $KMnO_4$
0,2481 g Subst.: 28,02 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2393 g Subst.: 27,24 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2495 g Subst.: 18,87 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1898 g Subst.: 14,45 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_5H_{10}O_2FeCl_3$ (264,29)

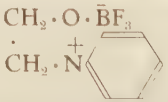
Ber. 21,13% Fe, 40,25% Gesamt-Cl, 26,83% hydrol. Cl.
Gef. 21,13% Fe, 40,04% Gesamt-Cl, 26,82% hydrol. Cl.
21,03% Fe, 40,21% Gesamt-Cl, 26,98% hydrol. Cl.

Versuch zur Darstellung des Triäthyloxonium-tetrachloroferriats durch Anlagerung von Chloräthyl an Ferrichloridätherat.

16,2 g sublimiertes Ferrichlorid (0,1 Mol) werden in 33 ccm Äther gelöst. Zu dieser Lösung gibt man unter Kühlung mit Eiskochsalz in einer Bombe 7 g Chloräthyl (6,5 g = 0,1 Mol). Die Bombe wird in der Kältemischung abgeschmolzen und bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach 8 Monaten wurde das Rohr geöffnet, das Chloräthyl und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, in kaltem Wasser gelöst und mit einer Lösung von Natriumquecksilberjodid versetzt, ergab nur eine ganz geringe Trübung, die vielleicht aus dem Triäthyloxoniumsalz der Quecksilberjodwasserstoffsäure bestand. Eine Vereinigung der Komponenten zum Triäthyloxonium-tetrachloroferriat war also höchstens in ganz minimalem Umfange eingetreten.

III. Darstellung quartärer innerer Ammoniumsalze durch Einwirkung von Borfluorid-Pyridin und Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyd.

Einwirkung von Borfluorid-Pyridin auf Äthylenoxyd.



14,7 g Borfluorid-Pyridin (0,1 Mol) vom $Kp_{15\,mm}$ 200°. F = 46°, werden in 70 ccm Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Eiskühlung eine eisgekühlte Lösung von 4,4 g frisch destilliertem Äthylenoxyd (0,1 Mol) in 10 ccm Pyridin zutropfen. Die Lösung wird sofort homogen. Unter ständigem Rühren läßt man das Reaktionsgemisch sich langsam auf Zimmertemperatur erwärmen. Unter geringer Wärmetönung scheiden sich bald kleine Kristallnadeln ab,

deren Menge sich schnell vermehrt. Man läßt noch etwa 12 Stunden stehen und saugt dann unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit ab, wäscht dreimal mit abs. Petroläther und trocknet im Vakuum. Man erhält 19,1 g des inneren Salzes obiger Formel, das sind 100% der Theorie.

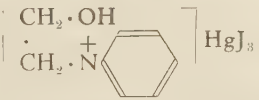
0,04916 g Subst.: 3,16 ccm N bei 745mm/17°
0,04692 g Subst.: 3,08 ccm N bei 745mm/17°
0,07850 g Subst.: 0,3041 g PbClF
0,05903 g Subst.: 0,2337 g PbClF

$C_7H_9ONBF_3$ (190,90)

Ber. 7,34% N, 28,86% F.
Gef. 7,42% N, 28,78% F.
7,57% N, 28,74% F.

Die außerordentlich fein und einheitlich kristallisierte Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 131–132°. Sie ist leicht löslich in Nitrobenzol, Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd. In Wasser lösen sich die Kristalle spielend (kleine Trübung). Die zunächst gegen Lackmus neutrale Lösung reagiert durch die schnell fortschreitende Hydrolyse bald sauer. Mit Natriumquecksilberjodid erhält man ein in Wasser unlösliches Öl, mit Natriumwismutjodid einen voluminösen, amorphen, roten Niederschlag. Mit starker Natronlauge wird die Lösung des Salzes schwarzbraun gefärbt.

Umsetzung des inneren Pyridiniumsalzes aus Borfluorid-Pyridin und Äthylenoxyd mit Natriumquecksilberjodid.



20 g Quecksilberchlorid werden in etwa 500 ccm Wasser gelöst und so lange eine gesättigte Lösung von Natriumjodid zugegeben, bis der anfangs ausgefallene Niederschlag von Quecksilberjodid wieder in Lösung gegangen ist. In diese Lösung werden 8,5 g des obigen Salzes (0,05 Mol) eingetragen. Das Salz geht sofort in Lösung und schon nach wenigen Sekunden beginnt die Abscheidung des quecksilberjodwasserstoffsauren Salzes in Form einer gelben Trübung, nun wird auf der Schüttelmaschine geschüttelt und schon nach 15 Minuten hat sich eine reichliche Menge eines rotbraun gefärbten Öles abgeschieden, dessen Menge sich nach zwei Stunden nicht mehr vermehrt. Durch Dekantieren wird das Öl von der überstehenden Lösung befreit und im Exsikator getrocknet. Man erhält so 33 g eines schon zum Teil kristallisierten Öles. Nach zweitägigem Stehen können die Kristalle auf einer Nutsche durch Zentrifugieren von noch anhaftendem Öl befreit werden. Die Kristalle, die aus langen gelben Nadeln bestehen, zeigen einen Schmelzpunkt von 39°, ohne Zersetzung. Aus dem Öl

scheiden sich nach längerem Stehen immer mehr der oben beschriebenen Kristalle ab, bis nach etwa zwei Monaten, die ganze Masse zu einer grob kristallinen Masse erstarrt ist.

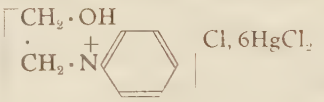
0,09475 g Subst.: 1,72 ccm N bei 750mm/21°
0,10754 g Subst.: 1,98 ccm N bei 752mm/23°
0,29052 g Subst.: 0,28506 g AgJ
0,16123 g Subst.: 0,15922 g AgJ

$C_7H_{10}ONHgJ_3$ (704,48)

Ber. 1,99% N, 54,05% J, Gef. 2,08% N, 53,05% J,
2,10% N, 53,26% J.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Acetonitril und Aceton, leicht löslich in Nitromethan, Nitrobenzol und Pyridin. Es zerfließt in Methanol und Dioxan, in denen es unlöslich ist. Versucht man aus einer Lösung des Salzes in Aceton oder Acetonitril das Salz mit Wasser wieder auszufüllen, so erhält man statt der Kristalle wieder ein Öl.

Umsetzung des inneren Pyridiniumsalzes aus Borfluorid-Pyridin und Äthylenoxyd mit Natriumquecksilberchlorid.



In 50 ccm einer gesättigten Natriumchloridlösung wird bis zur Sättigung Quecksilberchlorid gelöst, wozu man etwa 10 g benötigt. In die filtrierte klare Lösung von Natriumquecksilberchlorid werden 0,4 g des Salzes eingetragen. Das Salz löst sich sofort auf und bald darauf beginnt ein weißes Kristallpulver auszufallen. Nach zwei Stunden hat sich der gesamte Niederschlag zu Boden gesetzt. Nun wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 3,5 g des farblosen Quecksilberchlorid-Doppelsalzes, das sind 93,4% der Theorie.

0,15070 g Subst.: 0,15640 g AgCl
0,11020 g Subst.: 0,11305 g AgCl
0,26275 g Subst.: 1,93 ccm N bei 749/22°
0,29825 g Subst.: 2,15 ccm N bei 748/22°

$C_7H_{10}ONHg_6Cl_{13}$ (1788,69)

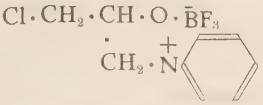
Ber. 25,77% Cl, 0,78% N
Gef. 25,67% Cl, 0,84% N
25,57% Cl, 0,82% N.

Das Salz ist unlöslich in Nitrobenzol und Methylenchlorid, löslich in Nitromethan und Pyridin, schwer löslich in Wasser, aus dem es sich umkristallisieren läßt. Es hat dann einen Schmelzpunkt von 188 bis 190°.

Der von *Schmidt*[36]) beobachtete Schmelzpunkt beträgt 191°.

[36]) Schmidt: Arch. d. Pharm. *251*. 205. (1913).

Einwirkung von Borfluorid-Pyridin auf Epichlorhydrin.



29,6 g Borfluorid-Pyridin (0,2 Mol) werden in 20 ccm abs. Benzol gelöst. Zu dieser Lösung läßt man ohne Kühlung, unter heftigem Rühren 18,4 g Epichlorhydrin (0,2 Mol) zutropfen. Die Lösung wird sofort homogen und schon nach kurzer Zeit steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches während weniger Minuten so stark, daß das Benzol zu sieden beginnt. Die ziemlich heftige Reaktion wird ab und zu durch Kühlung mit Leitungswasser gemäßigt. Gleichzeitig scheidet sich ein farbloses Öl ab, das beim Abkühlen auf Zimmertemperatur immer zäher wird, bis es schließlich zu einer festen weißen Masse erstarrt ist, ohne kristallinisch zu zerfallen. Im Eisschrank läßt man dann völlig erkalten. Die weiße Masse wird nun herausgebrochen und im Vakuum über A-Kohle getrocknet. Man erhält auf diesem Wege 40 g, das sind 83,4% der Theorie. Die Substanz löst sich klar in Wasser mit anfangs neutraler, dann infolge der Hydrolyse sauer werdender Reaktion. Sie ist ebenfalls leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd und unlöslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Zur Umkristallisation wird die Substanz in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Nitrobenzol versetzt. Nach dem völligen Abdampfen des Schwefeldioxyds, erhält man ein fein kristallisiertes Präparat, vom Schmelzpunkt 164–165°, das aus rosettenförmig zusammengelegten Nadeln besteht.

Besser und in fein kristalliner Form läßt sich das Salz darstellen, wenn man Pyridin als Lösungsmittel nimmt und bei Eiskühlung arbeitet.

14,7 g Borfluorid-Pyridin (0,1 Mol) werden in 70 ccm abs. Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung läßt man unter Eiskühlung und Rühren 9,3 g Epichlorhydrin (0,1 Mol) zulaufen. Nach 24 Stunden hat sich eine reichliche Menge des Salzes abgeschieden. Es wird unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuum über A-Kohle und Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute beträgt 15,0 g, das sind 62,8% der Theorie.

0,09083 g Subst.: 4,69 ccm N bei 745,5mm/17°
0,03677 g Subst.: 1,90 ccm N bei 745,5mm/17°

0,06489 g Subst.: 0,21300 g PbClF
0,06451 g Subst.: 0,21155 g PbClF

0,20080 g Subst.: 0,12052 g AgCl
0,17705 g Subst.: 0,10533 g AgCl

$C_5H_{10}ONBClF_3$ (239,37)

Ber. 5,85% N, 23,81% F, 14,81% Cl,
Gef. 5,96% N, 23,83% F, 14,84% Cl,
5,97% N, 23,81% F, 14,71% Cl.

Das Salz hat einen Schmelzpunkt von 164–164,5°, ist leicht löslich in Wasser, Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd. Es ist dem Schmelzpunkt nach sonst dem in benzolischer Lösung gewonnenen, identisch.

Darstellung von Borfluorid-Trimethylamin.

$(CH_3)_3N \cdots BF_3$

In Trimethylamin[31]) wird unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure Borfluorid eingeleitet. Es bildet sich sofort ein aus langen Nadeln bestehender Niederschlag der Borfluoridverbindung, die leicht das Einleitungsrohr verstopft; man muß daher öfter umschütteln. Ist fast alles Trimethylamin verbraucht, so hört man mit dem Einleiten auf, dampft den Überschuß von Trimethylamin ab, und trocknet schließlich im Vakuum.

Leichter erhält man die Verbindung aus Trimethylamin und Borfluoridätherat. In mit guter Eiskochsalzmischung gekühltes Borfluoridätherat läßt man die äquivalente Menge (Molverhältnis 1:1) Trimethylamin zutropfen. Es bildet sich unter ziemlich heftiger Reaktion sofort eine weiße Kristallmasse der Molekülverbindung. Aus dem erhaltenen Gemisch wird der Äther abdestilliert und der Rückstand im Vakuum bei 100° getrocknet. Die Ausbeute, berechnet auf das angewandte Borfluoridätherat, ist quantitativ. Zur Reinigung kann die Verbindung im Vakuum sublimiert werden.

0,1867 g Subst.: 1,1577 g PbClF
0,03915 g Subst.: 3,68 ccm N bei 749,7mm/13°

$C_3H_9NBF_3$ (126,90)

Ber. 44,92% F. Gef. 45,02% F.
11,04% N. 11,07% N.

Einwirkung von Borfluorid-Trimethylamin auf Äthylenoxyd.

$$CH_2 \cdot O \cdot \bar{B}F_3$$
$$\cdot \quad +$$
$$CH_2 \cdot \dot{N}(CH_3)_3$$

6,4 g Borfluorid-Trimethylamin werden mit einem Überschuß von Äthylenoxyd und einem Tropfen Trimethylamin in einer starkwandigen Bombe eingeschmolzen. Die Bombe wird in einen elektrisch geheizten Schüttelofen gebracht und verbleibt hier zwei Stunden bei einer Temperatur von 40–45° und zwei weitere Stunden bei 65–70°. Das Borfluorid-Trimethylamin ist schon nach kurzer Zeit in Lösung gegangen und das Reaktionsgemisch hat sich etwas gelblich gefärbt. Nach dem Abkühlen und Öffnen der Bombe wird das überschüssige Äthylenoxyd verdampft und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 8,6 g des obigen Salzes, das sind 100% der Theorie.

[31]) Dargestellt nach Organic Syntheses Vol. *1*. 75.

Die Verbindung ist in Wasser löslich; die zunächst neutrale Lösung reagiert mit fortschreitender Hydrolyse bald sauer. Sie ist weiter leicht löslich in Nitromethan, schwerer löslich in Acetonitril und in der Hitze nur mäßig löslich in Nitrobenzol und Methylenchlorid.

Zur Analyse wird die Verbindung umkristallisiert. Sie wird warm in Nitromethan gelöst und nach dem Abkühlen durch tropfenweises Zusetzen von Nitrobenzol wieder gefällt. Es fallen sofort weiße Kristalle aus, die abgesaugt, mit Methylenchlorid gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Das so erhaltene Salz hat einen Schmelzpunkt von 296–298°. Mit Natriumquecksilberjodid erhält man eine aus kleinen Nadeln bestehende kristalline Fällung.

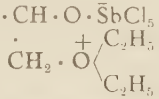
0,04127 g Subst.: 3,06 ccm N bei 746/23°
0,02350 g Subst.: 1,70 ccm N bei 743/20°

$C_5H_{13}ONBF_3$ (170,93)

Ber. 8,20% N, Gef. 8,39% N,
8,24% N.

IV. Darstellung innerer tertiärer Oxoniumsalze durch Einwirkung von Antimonpentachlorid- und Borfluoridätherat auf Äthylenoxyde.

Einwirkung von Antimonpentachloridätherat auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur.



17,0 g Antimonpentachlorid (1 Molekül) werden unter Rühren und Kühlen mit Äther-Kohlensäure in 170 ccm abs. Äther eingetropft. Es fällt sofort ein feiner weißer kristalliner Niederschlag von Antimonpentachloridätherat aus. Zu dieser Suspension läßt man ohne die Kühlung zu entfernen 6,3 g Epichlorhydrin (1,2 Moleküle) zutropfen. Schon nach kurzer Zeit nimmt der Niederschlag stark an Volumen zu, so daß er die gesamte ätherische Lösung anfüllt. Nach beendetem Eintropfen läßt man noch zwei bis drei Stunden stehen und saugt dann, ohne das Reaktionsgemisch aus der Kältemischung herauszunehmen, unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit ab, wäscht viermal mit tiefgekühltem Äther nach und saugt schließlich vollständig trocken, wobei das Reaktionsgemisch immer in der Äther-Kohlensäure stehen bleibt. Nun erst läßt man das Reaktionsprodukt sich auf Zimmertemperatur erwärmen und entfernt die letzten Spuren von Äther, durch 30 Minuten langes Trocknen im Vakuum. Die Ausbeute beträgt 26,0 g an rein weißem kristallisierten Salz, vom Zersetzungspunkt 58°, das sind 98,5% der Theorie.

Die Analysen müssen unmittelbar nach der Darstellung ausgeführt werden.

0,1892 g Subst.: 8,25 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,1726 g Subst.: 7,44 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$

0,1114 g Subst.: 14,31 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1429 g Subst.: 18,30 ccm 0,1n $AgNO_3$

0,1568 g Subst.: 16,75 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1714 g Subst.: 18,10 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_7H_{15}O_2Cl_6Sb$ (465,68)

Ber. 26,15% Sb, 45,68% Gesamt-Cl, 38,07% hydrol. Cl.
Gef. 26,55% Sb, 45,55% Gesamt-Cl, 37,87% hydrol. Cl.
26,25% Sb, 45,41% Gesamt-Cl, 37,44% hydrol. Cl.

Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd, etwas schwerer löslich in Nitrobenzol und ziemlich leicht löslich in Methylen- und Äthylenchlorid. Unlöslich ist es in Äther und Tetrachlorkohlenstoff. Aus seinen Lösungen läßt es sich durch Zusatz von Äther nicht wieder ausfällen.

Zersetzung des inneren Salzes mit alkalischer Seignettesalz-Lösung und Wasser.

a) 30,0 g des Salzes werden gleich nach der Darstellung durch Eintragen in alkalische Seignettesalzlösung zersetzt. Nach beendeter Reaktion hat sich ein gelbes Öl abgeschieden, das in Äther aufgenommen wird; die wäßrige Lösung wird der Destillation unterworfen. Das Destillat wird mit Kaliumcarbonat gesättigt und erneut etwa 40 ccm herausdestilliert und dieses wieder mit Kaliumcarbonat gesättigt. Die ausgeschiedene organische Schicht wird in Äther aufgenommen und mit dem ersten Ätherauszug vereinigt. Nach dem Trocknen der Ätherlösung wird der Äther über eine Widmerspirale abdestilliert. Als Rückstand erhält man ein schwach gelb gefärbtes Öl, das bei der Destillation 2,7 g Äthylalkohol vom Kp 78–82° (90% der Theorie) und 8,6 g γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther vom $Kp_{15\,mm}$ 74,5–75,5°. (Ausbeute 96,3% der Theorie.)

0,1015 g Subst.: 7,3 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1019 g Subst.: 7,4 ccm 0,1n $AgNO_3$

0,1633 g Subst.: 11,80 ccm 0,1n NaOH
0,1213 g Subst.: 8,80 ccm 0,1n NaOH.

$C_5H_{11}O_2Cl$ (138,52)

Ber. 25,58% Cl. Äquivalentgewicht 138,52
Gef. 25,50% Cl. Äquivalentgewicht 138,3
25,75% Cl. 138,0

b) Die Zersetzung mit Wasser liefert, ebenso wie die Zersetzung mit alkalischer Seignettesalzlösung, nur Alkohol neben γ-Chlor-

propylenglykolmonoäthyläther; Chloräthyl konnte nicht nachgewiesen werden.

30,0 g des Salzes werden gleich nach der Darstellung unter Rühren in 150 ccm Wasser eingetragen. Nach 4 Stunden werden aus dem Gemisch 50 ccm abdestilliert, das Destillat unter Eiskühlung mit Kaliumcarbonat gesättigt und erneut 30 ccm abdestilliert. Nach dem Sättigen des Destillats mit Kaliumcarbonat scheidet sich der Alkohol und der γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther in Form eines gelblich gefärbten Öles aus, das durch fraktionierte Destillation in 2,6 g Äthylalkohol vom Kp 79–82° (86,7 % der Theorie) und 8,6 g γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther vom $Kp_{15\,mm}$ 75,0–75,5° (96,3 % der Theorie) getrennt werden kann.

Thermische Spaltung des inneren Oxoniumsalzes.

12 g des frisch bereiteten Salzes werden in einem Rundkölbchen im Ölbad zum Schmelzen erwärmt und die Temperatur des Bades langsam auf 90° gesteigert. Beim Zusammenschmelzen tritt sofort eine lebhafte Entwicklung von Chloräthyl ein, das in einer Vorlage, die mit Äther-Kohlensäure gekühlt ist, kondensiert wird. Auf diese Weise erhält man 1,4 g Chloräthyl vom Kp 13–14[32]), das sind 84,8 % der Theorie. Die Gewichtsabnahme des Salzes beträgt 1,4 g, das entspricht der aufgefangenen Chloräthylmenge. Der Rückstand im Kolben wird nach dem Abkühlen in Eiskochsalzmischung fest und liefert nach dem Umkristallisieren aus Äthylenbromid unter Zusatz von wenig Petroläther die $SbCl_4$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers in Form rotbraun gefärbter prismatischer Nadeln, vom Schmelzpunkt 90°[33]).

Einwirkung von Antimonpentachloridätherat auf Äthylenoxyd bei tiefer Temperatur.

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot O \cdot \bar{S}bCl_5 \\ \cdot \qquad\quad + \\ CH_2 \cdot O \left\langle \begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \right. \end{array}$$

16,2 g Antimonpentachlorid werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure und Rühren in 170 ccm abs. Äther eingetropft. In die Aufschlämmung des Ätherats läßt man in schneller Tropfenfolge, ohne die Kühlung zu entfernen, 2,7 g frisch destilliertes Äthylenoxyd, in 10 ccm eisgekühltem abs. Äther gelöst, zutropfen. Der Niederschlag nimmt stark an Volumen zu und erfüllt in Form feiner Kristallnadeln bald die gesamte ätherische Lösung. Nach zwei bis drei Stunden wird das Salz in der Kältemischung mit der Tauchnutsche abgesaugt, dreimal mit tiefgekühltem Äther gewaschen und schließlich im Vacuum

[32]) Bestimmt nach Siwoloboff: B. *19*. 795. (1866).

[33]) G. Willfang fand für das reine Produkt den Schmelzpunkt 92 93°.

getrocknet. Man erhält 22,0 g des inneren Oxoniumsalzes von obiger Formel, das sind 97,5% der Theorie.

0,1366 g Subst.: 6,63 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,1106 g Subst.: 5,34 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,1635 g Subst.: 19,50 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1541 g Subst.: 18,40 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_6H_{14}O_2Cl_5Sb$ (417,16)
Ber. 29,27% Sb, 42,50% Cl.
Gef. 29,55% Sb, 42,29% Cl.
29,41% Sb, 42,43% Cl.

Das Salz schmilzt bei 58° unter Zersetzung. Es ist leicht löslich in Nitromethan, Nitrobenzol und flüssigem Schwefeldioxyd, schwerer in Methylen- und Äthylenchlorid, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform.

Selbstzersetzung der inneren tertiären Oxoniumsalze aus Antimonpentachloridätherat und Äthylenoxyden.

Die beiden beschriebenen Oxoniumsalze zerfallen schon bei Zimmertemperatur in Chloräthyl und die $SbCl_5$-Verbindungen des Glykolmonoäthyläthers bzw. des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers.

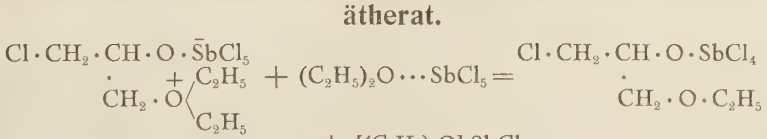
Um einen Einblick in die Zerfallsgeschwindigkeit der beiden Salze zu gewinnen, wurden je 10 g der frisch dargestellten Salze in einem Rundkölbchen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sich selbst überlassen und in bestimmten Zeitabständen die Gewichtsabnahme, zu Beginn der Versuche auch die Schmelzpunkte der beiden Salze bestimmt. Das Ergebnis dieser Versuche ist aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

Nach Stunden	Schmelzpunkt der Salze aus:		Abgesp. C_2H_5Cl in % bei den Salzen aus:	
	Äthylenoxyd	Epichlorhydrin	Äthylenoxyd	Epichlorhydrin
0	58°	58°	—	—
2	56°	55°	—	—
3	—	51°	—	—
4	54°	—	—	—
6	—	48°	—	—
9	—	30°	—	—
10	—	23°	—	—
13	38°	—	—	—
18	—	—	—	16,2
20	23°	—	—	—
24	—	—	6,5	32,6
30	—	—	19,5	54,3
42	—	—	58,4	90 5
46	—	—	64,8	94,0
48	—	—	71,3	—
50	—	—	77,7	94,0
54	—	—	84,3	94,0
70	—	—	97,3	94,0

Nach beendeter Reaktion sind die zwischendurch flüssig gewesenenen Reaktionsprodukte wieder fest geworden und können jetzt aus Äthylenbromid umkristallisiert werden. Als Endprodukte der Selbstzersetzung erhält man so die $SbCl_4$-Verbindungen des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthers vom Schmelzpunkt 90,5° und die des Glykolmonoäthyläthers vom Schmelzpunkt 106°. Letztere Verbindung, die auch bei der Darstellung des Triäthyloxoniumhexachloroantimoniats aus Antimonpentachloridätherat und Äthylenoxyd entsteht, ist weiter unten (S. 47) eingehender beschrieben.

Die Selbstzersetzung der inneren Oxoniumsalze läßt sich auch in der Weise bequem quantitativ verfolgen, daß man das entweichende Chloräthyl in einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette auffängt. Auf diese Weise wurden aus dem aus Epichlorhydrin gewonnenen Salz innerhalb 14 Tagen 417,2 ccm Chloräthyl erhalten, statt der berechneten Menge von 481 ccm. Das Chloräthyl brannte mit der charakteristischen grüngesäumten Flamme.

Einwirkung des inneren Oxoniumsalzes aus Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin auf Antimonpentachloridätherat.



In 140 ccm abs. Äther werden unter Rühren und Kühlen mit Äther-Kohlensäure 8,85 g Antimonpentachlorid eingetropft. Zu der ätherischen Aufschlämmung des Ätherats gibt man nun bei Zimmertemperatur 13,75 g des aus Epichlorhydrin erhaltenen inneren Oxoniumsalzes (Molverhältnis 1:1) hinzu und rührt das Gemisch vier bis fünf Stunden, wobei sich die über dem Salz stehende ätherische Lösung gelb färbt. Nach 24stündigem Stehen wird das Salz abgesaugt, dreimal mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält so 12,90 g Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat, das sind 100% der Theorie. Zum Umkristallisieren wird eine Aufschlämmung des Salzes in wenig Äther in der Hitze solange mit Äthylenchlorid versetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Abkühlen kristallisiert dann das Salz in langen Nadeln, vom Schmelzpunkt 136°[34], aus.

0,1750 g Subst.: 7,97 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,1667 g Subst.: 22,81 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_6H_{15}OCl_6Sb$ (437,68)

Ber. 27,82% Sb, 48,61% Cl.
Gef. 27,71% Sb, 48,52% Cl.

[34]) G. Willfang gibt den Schmelzpunkt zu 137°, E. Pfeil zu 135° an.

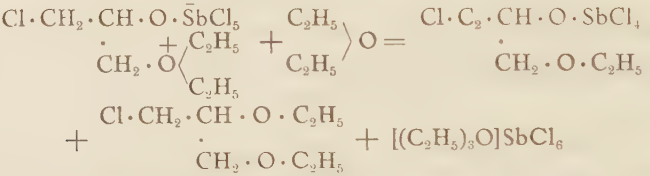
Die ätherische Lösung des Reaktionsgemisches wird bei einer Badtemperatur von 50–70° abgedampft und zum Schluß im Vakuum vom Äther befreit. Man erhält einen Rückstand von 11,5 g der aus der $SbCl_4$-Verbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers besteht, das sind 97,5% der Theorie. Der Rückstand wird aus Äthylenbromid, dem wenig Petroläther zugesetzt ist, umkristallisiert: Schmelzpunkt 90,5°.

0,2486 g Subst.: 12,50 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,1941 g Subst.: 24,25 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,2796 g Subst.: 28,10 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_5H_{10}O_2Cl_5Sb$ (401,13)

Ber. 30,35% Sb, 44,20% Gesamt-Cl. 35,56% hydrol. Cl.
Gef. 30,61% Sb, 44,30% Gesamt-Cl. 35,63% hydrol. Cl.

Umsetzung des inneren Salzes aus Antimonpentachloridätherat und Epichlorhydrin mit Äther.



23,3 g des inneren Salzes (0,05 Mol) werden mit 130 ccm abs. Äthyläther bei Zimmertemperatur gerührt. Dabei schmilzt das Salz nach kurzer Zeit zu einem gelben Öl zusammen und schon nach etwa 15 Minuten beginnt das Öl wieder zu kristallisieren. Nach 48stündigem Stehen wird das aus feinen Kristallnadeln bestehende Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat abgesaugt, dreimal mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 10,7 g = 97,5% der Theorie. Nach dem Umkristallisieren aus Äthylenchlorid schmilzt das Salz bei 135°.

Das ätherische Filtrat wird mit bicarbonatalkalischer Seignettesalzlösung im Scheidetrichter zersetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und die wäßrige Lösung noch zweimal ausgeäthert. Die vereinigten Ätherauszüge werden über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand (7,3 g) liefert bei der Destillation 6,1 g eines bei 74,5–79° unter 18 mm Druck siedenden Öles, das ein Gemisch von γ-Chlorpropylenglykolmono- und -diäthyläther darstellt. Die Eigenschaften dieser beiden Äther sind folgende:

	Monoäther 138,52	Diäther 166,56
Siedepunkt	Kp_{14mm} 76°	Kp_{14mm} 71°
d_4^{15}	1,115	1,012
Cl-Gehalt	25,58%	20,74%

Gefunden wurde die Dichte $d_4^{23} = 1{,}0883$.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Monoäther und Diäther wurde das Öl in der oben angegebenen Weise mit 0,1 n Natronlauge geschüttelt und der Alkaliverbrauch bestimmt.

0,16160 g Subst.: 10,05 ccm 0,1n NaOH
0,20419 g Subst.: 12,75 ccm 0,1n NaOH

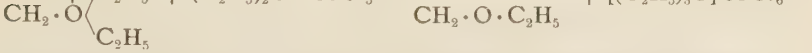
Gef. Äquivalentgewicht 161,0 und 161,6.

Hieraus berechnet sich ein Gehalt an Monoäther von 84,17 % bzw. 84,56 %. Mit diesem Verhältnis stimmen auch die bei der Chlorbestimmung erhaltenen Werte überein.

0,16467 g Subst.: 11,30 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,16459 g Subst.: 11,30 ccm 0,1n $AgNO_3$

Gef. 24,33 % Cl. 24,34 % Cl.

Einwirkung des inneren Salzes aus Antimonpentachloridätherat und Äthylenoxyd auf Antimonpentachloridätherat.



In 150 ccm abs. Äther werden unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure 14,0 g Antimonpentachlorid eingetropft. Zu der ätherischen Aufschlämmung des Ätherats gibt man bei Zimmertemperatur 19,5 g des inneren Salzes unter ständigem Rühren hinzu. Schon nach 15 Minuten hat sich die überstehende ätherische Lösung charakteristisch gelb gefärbt. Es wird 4 bis 5 Stunden weitergerührt und nach 24stündigem Stehenlassen abgesaugt, dann gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 20,5 g Triäthyloxoniumhexachloroantimoniat mit einem Schmelzpunkt von 136°, das sind 100 % der Theorie.

0,2545 g Subst.: 11,73 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,1566 g Subst.: 21,48 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_6H_{15}OCl_6Sb$ (437,68)

Ber. 27,82 % Sb, 48,61 % Cl.

Gef. 28,03 % Sb, 48,63 % Cl.

Das ätherische Filtrat wird im Vakuum eingeengt und die zurückbleibenden Kristalle durch Absaugen vollkommen von Äther befreit. Man erhält so in einer Ausbeute von 87 % die $SbCl_4$-Verbindung des Glykolmonoäthyläthers, die nach dem Umkristallisieren aus Äthylenbromid einen Schmelzpunkt von 107° hat.

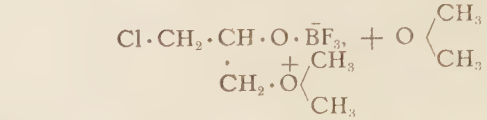
0,1718 g Subst.: 9,73 ccm 0,1n $Na_2S_2O_3$
0,2081 g Subst.: 24,77 ccm 0,1n $AgNO_3$

$C_4H_9O_2Cl_4Sb$ (352,66)

Ber. 34,55 % Sb, 40,22 % Cl.

Gef. 34,48 % Sb, 40,22 % Cl.

Einwirkung von Borfluorid-dimethylätherat auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur.



Zu einer Lösung von 12,5 g Borfluorid-dimethylätherat in 45 ccm über Natrium destillierten Methyläther, läßt man unter Kühlen mit Äther-Kohlensäure und kräftigem Rühren 12,3 g Epichlorhydrin (Molverhältnis 1:1) zutropfen. Schon nach kurzer Zeit hat sich ein fein kristalliner Niederschlag gebildet, der nach zwei Stunden abgesaugt und zweimal mit Dimethyläther gewaschen wird. Die letzten Spuren von anhaftendem Dimethyläther werden durch Evacuieren an der Wasserstrahlpumpe entfernt und nun das Salz langsam auf Zimmertemperatur aufgewärmt. Man erhält so eine wenig beständige grob kristalline Masse, mit einem Schmelzpunkt von 75–80° unter Braunfärbung und Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 81,3 % der Theorie.

0,5349 g Subst.: 21,29 ccm $AgNO_3$ 0,1n
0,5311 g Subst.: 21,15 ccm $AgNO_3$ 0,1n

0,5479 g Subst.: 1,8187 g PbClF
0,4855 g Subst.: 1,6352 g PbClF

$C_5H_{11}O_2ClF_3B + C_2H_6O$ (252,42)

Ber. 14,11 % Cl. 22,55 % F.

Gef. 14,11 % Cl. 24,10 % F.
14,12 % Cl. 24,43 % F.

Das Salz ist leicht löslich in Nitromethan und flüssigem Schwefeldioxyd. Unlöslich in Methylen- und Äthylenchlorid und Nitrobenzol. Es ist außerordentlich unbeständig und zerfließt schon nach zwei bis drei Stunden zu einem gelbbraun gefärbten Öl unter Abspaltung von Borfluorid.

Zersetzung des inneren Salzes mit alkalischer Seignettesalzlösung

Das aus 24,5 g Borfluorid-dimethylätherat und 20 g Epichlorhydrin in 75 ccm Dimethyläther bereitete innere Salze wird nach dem Absaugen und Waschen sofort mit Bicarbonat-Seignettesalzlösung unter Rühren zersetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird mit Diäthyläther ausgeäthert, die gesammelten Ätherauszüge getrocknet und der Äther abdestilliert. Bei der nachfolgenden Destillation wurden 17,0 g an reinem γ-Chlorpropylenglykolmonomethyläther vom Kp_{14mm} 66 bis 68° erhalten, das sind 63,3 % der Theorie.

0,2220 g Subst.: 17,85 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1307 g Subst.: 10,52 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,1456 g Subst.: 11,70 ccm 0,1n NaOH
0,1623 g Subst.: 13,05 ccm 0,1n NaOH

$C_4H_9O_2Cl$ (124,52)

Ber. 28,46 % Cl. Äquivalentgewicht 124,52
Gef. 28,51 % Cl. Äquivalentgewicht 124,4
28,47 % Cl. 124,4

Einwirkung von Borfluorid-diäthylätherat auf Epichlorhydrin bei tiefer Temperatur.

$$6\ \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH \\ \cdot \\ CH_2 \end{matrix}\!\!\rangle O + 6(C_2H_5)_2O\cdots BF_3 + 5(C_2H_5)_2O =$$

$$\left(\begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O- \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}\right)_3 B + 3\ \begin{matrix} Cl\cdot CH_2\cdot CH\cdot O\cdot C_2H_5 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O\cdot C_2H_5 \end{matrix}$$

$$+ 3[(C_2H_5)_3O]BF_4 + 2\ (C_2H_5)_2O\cdots BF_3$$

Zu einer Lösung von 57,7 g Borfluorid-diäthylätherat in 130 ccm Diäthyläther läßt man unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure und kräftigem Rühren 44,4 g Epichlorhydrin (Molverhältnis 1:1) in schneller Tropfenfolge zutropfen. Der sich bildende kristalline Niederschlag wird, nachdem man noch zwei Stunden weitergerührt hat, abgesaugt. Er wird unter Kühlung mit Äther-Kohlensäure mit tiefgekühltem Äther gewaschen und trocken gesaugt. Um die letzten Reste von anhaftendem Äther zu entfernen, wird das Salz im Vacuum der Wasserstrahlpumpe vorsichtig auf Zimmertemperatur erwärmt. Hat das Salz gerade eben diese Temperatur erreicht, so schmilzt es zu einem dicken weißen Brei zusammen, der sich schnell braun färbt. Nach einigen Stunden ist daraus ein leicht bewegliches Öl entstanden, das der fraktionierten Destillation unterworfen wurde; bei der Destillation erhält man folgende Verbindungen:

1. 7,1 g Äthylfluorid,
2. 7,0 g Diäthyläther in der mit Äther-Kohlensäure gekühlten Vorlage,
3. 31,5 g (0,222 Mol) Borfluoridätherat vom Kp_{15mm} 49–54°,
4. 26,5 g (0,159 Mol) γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther vom Kp_{14mm} 68–75°,
5. 1,2 g Borfluoridverbindung des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers vom Kp_{14mm} 80–90°,
6. 4,9 g Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläther vom $Kp_{0,05-0,07mm}$ 145–150°,
7. 10,5 g Rückstand.

Die Fraktion 4 ist mit Borfluorid verunreinigt. Sie wird deshalb mit Sodalösung geschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und ergibt bei der nachfolgenden Destillation 22 g reinen γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther vom Kp_{14mm} 72–73° · d_4^{23} = 1,0107.

0,15940 g Subst.: 9,14 ccm 0,1n $AgNO_3$
0,14513 g Subst.: 8,24 ccm 0,1n $AgNO_3$
Natronlauge wird nicht verbraucht.

$C_7H_{15}O_2Cl$ (166,56)
Ber. 20,74 % Cl. Gef. 20,33 % Cl.
20,66 % Cl.

Umsetzung des inneren Salzes aus Borfluoridätherat und Epichlorhydrin mit Borfluoridätherat.

$$3\ \begin{matrix} ClCH_2\cdot CH\cdot O\cdot \bar{B}F_3 \\ \cdot \\ CH_2\cdot O \end{matrix} + \begin{matrix} C_2H_5 \\ \\ C_2H_5 \end{matrix} + 3\ (C_2H_5)_2O\cdot\cdot BF_3 + 2\ (C_2H_5)_2O =$$

$$\left(\begin{matrix} ClCH_2\cdot CH\cdot O- \\ \cdot \\ CH_2\cdot OC_2H_5 \end{matrix}\right)_3 B + 3\ [(C_2H_5)_3O]\ BF_4 + 2\ (C_2H_5)_2O\cdots BF_3$$

Das aus 50,0 g Borfluoridätherat und 35,0 g Epichlorhydrin in 130 ccm abs. Äther bereitete Salz wird wie oben beschrieben, unter Äther-Kohlensäure abgesaugt, mit tiefgekühltem Äther gewaschen und schließlich trocken gesaugt. Ohne die Kühlung zu entfernen wird das Salz mit einer Lösung von 50,0 g Borfluoridätherat in 100 ccm abs. Äther übergossen, das Reaktionsgemisch wieder gerührt und die Kältemischung entfernt. Dabei erstarrt das Salz zu einer festen zähen Masse, so daß der Rührer stehenbleibt. Schon nach kurzer Zeit, wenn das Reaktionsgemisch Zimmertemperatur angenommen hat, wird es dünnflüssig und nachdem der Rührer wieder in Gang gebracht worden ist, beginnt die Kristallisation des Öles. Bald ist das gesamte Öl zu einem lockeren Kristallbrei des Triäthyloxoniumborfluorids erstarrt, das nach 12stündigem Stehen abgesaugt, mit abs. Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Auf diesem Wege erhält man 61 g vollkommen chlorfreies Triäthyloxoniumborfluorid, vom Schmelzpunkt 91°, das sind 91,2 % der Theorie.

Aus der ätherischen Lösung des Reaktionsgemisches wird der Äther abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Man erhält:

1. 22,1 g Borfluoridätherat vom $Kp_{13,5}$ 47–50°, das sind 66,3 % der Theorie,
2. 6,2 γ-Chlorpropylenglykoldiäthyläther vom Kp_{13mm} 67–70°,
3. 40,2 g Borsäureester des γ-Chlorpropylenglykolmonoäthyläthers vom $Kp_{0,05mm}$ 146–151°, das sind 80,5 % der Theorie.

Lebenslauf.

Am 4. Januar 1912 wurde ich, *Heinrich Gold*, zu Marburg (Lahn), als Sohn des Seilermeisters Friedrich Gold und seiner Ehefrau Wilhelmine, geb. Ernst, geboren. Ich bin evangelischer Konfession, habe die deutsche Staatsangehörigkeit und bin rein arischer Abstammung.

Von Ostern 1918 bis Ostern 1921 besuchte ich die Vorschule zur Oberrealschule („Adolf-Hitler-Schule"), wo ich Ostern 1921 in Sexta eintrat, und die ich Ostern 1932 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Vom Sommer-Semester 1932 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität zu Marburg (Lahn), wo ich am 7. Januar 1936 das erste, und am 29. Juni 1937 das zweite Verbandsexamen bestand (Verbandszeugnis Nr. 21822). Vom Juli 1937 bis Januar 1939 war ich mit der Abfassung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Seit dem 1. September 1938 bin ich mit der Verwaltung einer planmäßigen Assistentenstelle im Chemischen Institut der Universität Marburg beauftragt. Am 27. März 1939 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Meine akademischen Lehrer waren: Baars, Bersin, Criegee, Grüneisen, Hesse, Jaeck, Kutscher, Krafft, Meerwein, Neumann, Reiff, Strecker, Thiel, Tomatscheck, Ullrich, Weigel. Ihnen allen sage ich meinen herzlichen Dank. Insbesondere meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *H. Meerwein*, unter dessen Leitung die Arbeit entstand, bin ich für seine stete Hilfsbereitschaft und Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.